

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

**Fotoquímica del CS₂ en fase gaseosa : fluorescencia inducida
por laser y fotólisis**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan Antonio Dueñas Fañanas

Madrid, 2015

TP
1984
080

Juan Antonio Dueñas Fañanas

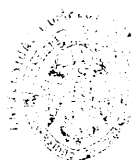


* 5 3 0 9 8 6 3 4 6 2 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-044021-X

FOTOQUIMICA DEL CS₂ EN FASE GASEOSA:
FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER Y FOTOLISIS

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



Colección Tesis Doctorales. Nº 80/84

© Juan Antonio Dueñas Fañanas
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-15385-1984

Autor:
JUAN ANTONIO DUEÑAS FAÑANAS

**FOTOQUIMICA DEL CS, EN FASE GASEOSA:
FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER Y FOTOLISIS**

Director: D. Antonio Cabello Albalá
Prof. del Departamento de Química Física

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Física
Madrid, 1982

A mis padres que me han dado la po
sibilidad de realizar la Tesis Doctoral, y
a Lola, que me ha animado siempre en este
trabajo.

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que, de una manera u otra, han contribuido a la realización de este trabajo.

En primer lugar y principalmente, a D. Antonio Cabello Alb^a lá que, como amigo y Director de este trabajo, me ha prestado su ayuda en todo momento sin escatimar ningún esfuerzo, dirigiendo y dando ideas indispensables para su realización. A él debo mis actuales conocimientos en el campo de la Fotoquímica y sin su ayuda no hubiera sido posible este trabajo.

A D. Jose Campos, Catedrático de Física Atómica y Nuclear, en cuyo departamento se ha realizado parte de este trabajo y ha puesto a mi disposición los medios necesarios para ello. También, a las demás personas de este departamento y, principalmente, a D. Luciano Romero, que ha realizado la puesta a punto de la electrónica necesaria, prestándome su ayuda en todo momento.

Al laboratorio de Haces Moleculares del Departamento de Química Física, que me ha permitido el uso del láser de He-Ne.

A D. Fernando Mora y D. Fernando del Barrio, compañeros del Laboratorio y a todos los demás compañeros y amigos del Departamento de Química Física, con quien he pasado muy buenos momentos dentro y fuera del mismo.

A D. Luis Carrascosa y D. Paulino García, bedeles del Departamento. El fallecimiento de este último hace poco tiempo nos ha producido a todos una honda tristeza. Vaya desde aquí un recuerdo para él.

A D. Luis Parra y D^a. Estibaliz Martínez por la realización

de algunos de los espectros presentados en esta memoria.

A D. Angel Gonzalez, que ha realizado algunos de los dibujos aquí presentados, y a los componentes del Taller de vidrio de esta Facultad, que han contribuido en la construcción de todo lo necesario en este material.

Por último, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a la CAJA DE AHORROS Y MONTE DE PIEDAD DE MADRID, así como al INAPE, entidades de las que he sido becario en los cursos 79-80 y 80-82 respectivamente, por su ayuda económica.

I N D I C E =====

Página

CAPITULO I

<u>INTRODUCCION</u>	1
---------------------------	---

CAPITULO II

<u>DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES</u>	13
A. TECNICA EXPERIMENTAL DE FLUORESCENCIA INDUCIDA	
POR LASER	14
A.1. Introducci3n	15
A.2. Sistema de vacio	16
a. Sistema de producci3n de vacio	21
b. L3nea de vacio	22
c. Instrumentaci3n para la medida de la presi3n	22
c.1. Man3metro electr3nico Pirani	22
c.2. Man3metro de compresi3n McLeod	28
c.3. Man3metro electr3nico Alvaici3n	28
A.3. C3lula de fluorescencia	29
A.4. Fuente de excitaci3n	32
A.5. Sistema 3ptico de enfoque	35
A.6. Sistema de detecci3n y medida de la emisi3n	36
a. Fotomultiplicador	36
b. Sistema electr3nico de medida	37
c. Filtros 3pticos	39

	<u>Página</u>
A.7. Sustancias empleadas y manejo	47
B. TECNICA EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DEL AEROSOL ...	52
B.1. Introducción	53
B.2. Sistema de vacio	53
a. Sistema de producción de vacio	54
b. Línea de vacio	57
c. Instrumentación para la medida de la presión ..	57
c.1. Instrumentación electrónica	57
c.2. Manómetro de mercurio	57
B.3. Célula de fotólisis	58
B.4. Fuente de excitación	59
B.5. Láser de He-Ne	66
B.6. Sistema de detección y registro	66
B.7. Sustancias empleadas	67
B.8. Fotólisis en fase líquida	69

CAPITULO III

<u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	70
A. VIDAS MEDIAS DE CS ₂ PURO	71
A.1. Medida de constantes de desactivación por el estu dio de vidas medias	72
A.2. Obtención de las vidas medias del CS ₂ . Tratamien to de la señal	75
A.3. Vidas medias y constantes de velocidad de autode sactivación	77

Página

B. VIDAS MEDIAS DE CS_2 EN PRESENCIA DE OTRAS SUSTANCIAS .	102
B.1. Vidas medias en presencia de sustancias	103
B.2. Estudio de la zona de emisión centrada a 4480 Å	105
B.3. Estudio de la zona de emisión centrada a 5860 Å	111
B.4. Emisión del CS_2 a tiempos cortos	118
C. INDUCCION FOTOQUIMICA DE LA FORMACION DEL AEROSOL	127
C.1. Resultados cualitativos. Presión de barrera	128
C.2. Velocidad de formación del aerosol. CS_2 puro y efec <u>to</u> to de otras sustancias	130
C.3. Fotólisis en fase líquida	144

CAPITULO IV

<u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	147
A. PROCESOS INTRAMOLECULARES EN CS_2 PURO	148
A.1. Procesos intramoleculares en el CS_2	149
A.2. Relajación vibracional en los estados excitados	158
a. Modelo de relajación vibracional en cascada	158
b. Aplicación al estado $^3\text{A}_2$	162
B. DESACTIVACION COLISIONAL DEL CS_2	169
B.1. Desactivación colisional de los estados $^1\text{A}_2$ y $^3\text{A}_2$ por diversas sustancias	170
B.2. Modelos teóricos de desactivación colisional. Tran <u>siciones</u> siciones sin radiación inducidas por colisiones	178
a. Teoría de Thayer y Yardley	181

	<u>Página</u>
b. Teoría de Selwyn y Steinfeld	187
B.3. Aplicación de los modelos de desactivación colisional a los estados 1A_2 y 3A_2	189
a. Aplicación del modelo de Rossler	192
b. Aplicación del modelo de Selwyn y Steinfeld	195
c. Aplicación del modelo de Thayer y Yardley	199
C. ESTUDIO CINETICO DE LA FORMACION DEL AEROSOL	210
C.1. Presión de barrera	211
C.2. Mecanismo de producción del aerosol	216
C.3. Predisociación del CS_2	222

CAPITULO V

<u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	228
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	234

CAPITULO I. INTRODUCCION

El descubrimiento del LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) (1) ha suministrado una fuente de luz cualitativamente nueva, que escapa a las limitaciones de intensidad de las demás fuentes convencionales. La coherencia, monocromaticidad, colimación, comportamiento temporal y capacidad única para proporcionar grandes cantidades de energía en rangos de anchura espectral extraordinariamente pequeños, han hecho posibles muchos tipos de estudios en varios campos de la ciencia, que de otro modo hubiera sido imposible de realizar.

La posibilidad de la selección de la longitud de onda de la radiación láser de que se dispone hoy día con el desarrollo de los láseres sintonizables, así como el conocimiento de muchos medios láser, ha dado lugar a la proliferación de gran número de técnicas experimentales. En la actualidad, sus aplicaciones a la Química, Física y Biología, por ejemplo, son muy numerosas (2-4).

Dentro del campo de la Fotoquímica, la utilización de fuentes láser, ha abierto grandes perspectivas, en diferentes ramas, para el avance en las investigaciones que se realizan en este campo (5-7).

En este trabajo, se ha hecho uso de la radiación láser para el estudio de los procesos fotofísicos y fotoquímicos que ocurren en la molécula de CS_2 tras su excitación electrónica. Para ello, se ha utilizado una técnica experimental de fluorescencia inducida por láser, mediante la cual se estudian los procesos existentes por excitación electrónica a una longitud de onda inferior a su energía de disociación (4.463 eV). Por otra parte, se ha estu

diado también la fotodisociación de esta molécula y la producción de un aerosol por efecto de la misma, utilizando una técnica de fotólisis y detección del aerosol por dispersión de radiación láser.

La técnica de fluorescencia inducida por láser es un instrumento muy efectivo para la detección de moléculas o átomos en estados cuánticos seleccionados. Su aplicación a la obtención de vidas medias por observación directa de la fluorescencia, así como al estudio de los procesos no radiativos implicados en la desactivación de especies excitadas, utilizando láseres pulsados, ha sido llevada a cabo en un gran número de estudios hasta la fecha (8-13). La posibilidad de la excitación selectiva de estados vibracionales, dada la monocromaticidad de los láseres, así como el estudio de sistemas a muy baja presión (incluso en condiciones de molécula aislada) (5), hace de esta técnica un instrumento valiosísimo para la Fotoquímica. En resumen, se puede decir que en combinación con otras técnicas de investigación, tales como quimioluminiscencia (14), excitación de reactivos y productos por radiación láser (15), haces moleculares (16), etc., ésta técnica es uno de los procedimientos más eficaces para el estudio de procesos fotofísicos y fotoquímicos, y reacciones químicas a nivel molecular.

Por otra parte, la utilización de radiación láser en las técnicas de dispersión de luz ha abierto nuevas posibilidades experimentales, dada la gran intensidad de estas fuentes así como el hecho de poder aplicarla en estudios en que la presencia de varias especies hace necesaria una monocromaticidad elevada.

Hasta la fecha, la molécula de CS_2 ha sido objeto de numerosos estudios desde el punto de vista fotoquímico. El CS_2 es muy utilizado en procesos industriales y también puede estar presente en pequeñas cantidades en el petróleo, pudiendo por tanto ser emitido a la atmósfera y sufrir en ella reacciones con otras sustancias, que pueden estar inducidas por la radiación solar.

Desde el punto de vista fotoquímico, la principal razón del interés de esta molécula se debe a que está incluida, junto con el NO_2 y SO_2 , en el grupo denominado "tipo intermedio", en la teoría de transiciones sin radiación (17,18). Estas moléculas se comportan, por una parte, como una molécula que experimenta transiciones sin radiación (límite estadístico) y, por otra, como una especie que emite radiación resonante (límite resonante). Las tres moléculas citadas presentan características comunes en cuanto a sus propiedades fotoquímicas. Así, presentan un comportamiento doble exponencial en la emisión; el espectro de emisión presenta bandas discretas y un aparente continuo y presentan vidas medias más largas que las esperadas a partir de los coeficientes de absorción integrados (19-22). También, sus espectros de absorción son muy complejos (23), consistiendo en un gran número de líneas que no pueden clasificarse como correspondientes al sistema usual vibracional de un estado singlete excitado. Por todo ello, el estudio del CS_2 es de gran importancia para la comprensión de los procesos de relajación involucrados en este tipo de moléculas.

Douglas (19) observó que las vidas medias obtenidas para ciertos estados del CS_2 (23), NO_2 (20) y SO_2 (21) eran más largas

que las predichas por los coeficientes de absorción integrados (24,25). Desde entonces, diversos estudios han sido encaminados a dilucidar los fenómenos implicados en la fotoquímica de estas moléculas. En el caso del CS_2 , Douglas obtuvo una vida media a presión cero de 15 μs , con alguna evidencia de una caída no exponencial. Heicklen (22) había calculado un valor de 3 μs a partir de los coeficientes de absorción. Por otra parte, el espectro de absorción del CS_2 gaseoso ha sido objeto de diversos trabajos (26-33), observándose una espectroscopía muy compleja, aún no bien resuelta en la actualidad. Jungen y colaboradores (32) estudiaron el espectro de absorción en la región de 2900-3400 Å, así como el espectro de alta resolución alrededor de 3371 Å (33).

A pesar de esta espectroscopía complicada, parece bien establecido (34) que la excitación a 3371 Å está en la región de la banda de absorción del sistema $T^1A_2 \text{ ----- } X^1\Sigma_g^+$. La absorción entre 2900 Å y 3300 Å parece a su vez corresponder a la transición $V^1B_2 \text{ ----- } X^1\Sigma_g^+$, siendo 1A_2 y 1B_2 los estados de la molécula angular, componentes Renner-Teller del correspondiente estado electrónico lineal $^1\Delta_u$ (35). Las transiciones desde el estado fundamental $^1\Sigma_g^+$ hasta el estado 1A_2 están prohibidas por las reglas de selección de dipolo eléctrico, sin embargo, este estado es visible en absorción ya que interacciona y se mezcla con el componente superior 1B_2 , hasta el cual la transición es permitida. Interaccionando a su vez con estos estados hay varios estados electrónicos aún no bien conocidos (31). La interacción con estos estados ocasiona la gran complejidad del espectro de absorción. Con

toda seguridad, al menos los dos componentes Renner-Teller 3B_2 y 3A_2 del estado 3A_u están por debajo del 1A_2 (31,36), siendo probablemente el 3A_2 muy próximo en energía al estado 1A_2 .

Brus (37) fue el primero en observar una caída doble exponencial en el CS_2 por excitación con un láser de N_2 , y estudió la emisión total en la región de 3675-5500 Å. Recientemente (38,39) se ha estudiado la desactivación de los estados 1A_2 y 1B_2 , observándose también en el 1B_2 una caída doble exponencial, y sugiriéndose que el origen del componente de vida larga es el mismo excitando el estado 1A_2 que el 1B_2 . Por otro lado, Silvers y colaboradores (36) estudiaron la emisión resuelta espectralmente, excitando a 3371 Å, y observaron que el espectro de emisión presenta bandas discretas superpuestas a un aparente continuo. Estos autores asignaron el componente de vida corta a las bandas y el de vida larga a la emisión del continuo.

Matsuzaki y Nagakura (40) pusieron de manifiesto la extinción de la fluorescencia del CS_2 excitado a 3371 Å, en presencia de un campo magnético; atribuyeron este efecto al incremento de procesos no radiativos intramoleculares. También, Lambert y Kimbell (41) estudiaron la emisión del CS_2 bajo excitación continua por una lámpara de Xe, a diversas longitudes de onda de excitación y emisión.

A pesar de estos trabajos citados anteriormente encaminados a esclarecer los procesos involucrados en la desactivación del CS_2 excitado a 3371 Å, no se tiene una visión completa del mecanismo de tal desactivación. En este trabajo se ha realizado un estudio

de las vidas medias de los estados excitados, así como de su evolución con la presión de CS_2 . Se ha estudiado la emisión del CS_2 a varias longitudes de onda de emisión, para obtener información acerca de la dependencia de las constantes de desactivación con dicha longitud de onda. También, se ha analizado la población de los estados emisores. La naturaleza del continuo en la emisión, así como la naturaleza o no de relajación vibracional en los estados excitados es aún un tema no esclarecido y objeto de discusión (36-42). En esta memoria se describen una serie de resultados capaces de aclarar la existencia y naturaleza de dicho continuo. Por otra parte, hemos estudiado la relajación vibracional en el CS_2 excitado, llegando a la conclusión de su existencia en los estados $^1\text{A}_2$ y $^3\text{A}_2$. Un modelo teórico adecuado es capaz de explicar satisfactoriamente los resultados experimentales.

La desactivación colisional por otras sustancias de los estados excitados, no ha sido objeto hasta la fecha de un estudio amplio y riguroso. Lambert y Kimbell (41) y Brus (37) han estudiado la desactivación del CS_2 excitado por algunas moléculas apolares, pero en el primer caso los datos no son muy buenos y Brus solamente estudió la desactivación por O_2 , N_2 y Ar. En este trabajo, se ha estudiado la desactivación colisional de los estados $^1\text{A}_2$ y $^3\text{A}_2$ por interacción con varias sustancias. En orden a estudiar la influencia de determinadas propiedades moleculares (momento dipolar, masa molecular, etc.) en la capacidad de desactivación de una sustancia, se han considerado moléculas de diferentes características. Se han aplicado también varios modelos teóricos de desactivación

colisional a los resultados experimentales. El estudio realizado en este trabajo permite discutir la validez e importancia de las actuales teorías que tratan de las transiciones sin radiación inducidas por colisiones (43-45), así como de su aplicabilidad a moléculas del tipo intermedio. Este estudio de desactivación colisional ha sido realizado en dos zonas diferentes de la emisión, lo cual permite estudiar el comportamiento de niveles vibracionales diferentes de un mismo estado electrónico.

Por otra parte, hasta la fecha (46-50), la formación de aerosoles inducida por la radiación, a partir de sustancias en fase gaseosa, ha sido observada en varios sistemas. En el caso del CS_2 , K. Ernst y J.J. Hoffman (46,47) observaron la formación de un aerosol por irradiación de CS_2 a 3371 \AA , y estudiaron diversos aspectos como la distribución espacial en la célula, caída del aerosol por la gravedad, etc. La existencia de un polímero ha sido observada en experimentos de fotodisociación de CS_2 en fase gaseosa (51). En estos casos se ha observado que en la pared de la célula de trabajo se forman unas partículas sólidas de color marrón, que se cree es dicho polímero.

El CS_2 posee fuertes bandas de absorción ($f \sim 1.1$) entre 2300 \AA y 1850 \AA (51,52). Esta absorción ha sido asignada al sistema $A^1B_2^- \text{-----}^1E_g^+$, siendo el estado 1B_2 un componente del estado electrónico lineal $^1E_u^+$; la excitación en esta región conduce aparentemente a una predisiociación (51,52), dando como productos CS y S. La vida media del estado A^1B_2 se ha estimado entre 0.6 y 1.3 ps (53,54), con un rendimiento cuántico de fluorescencia $\ll 10^{-4}$ (54), sugiriendo

dose que la predisociación en este estado para dar $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ y $\text{S}(\text{}^3\text{P})$ o $\text{S}(\text{}^1\text{D})$ es el camino no radiativo predominante. Callear (55), realizando estudios de fotólisis de destello en el CS_2 , observó en la región de 1900-2100 Å la producción de $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ y $\text{S}(\text{}^3\text{P})$, así como que estos radicales desaparecen. El S desaparecía por polimerización y no por reacción con el CS_2 . Además, en la fotólisis de CS_2 a longitudes de onda superiores a 2300 Å (56), no se detectaron átomos de azufre, proponiéndose en este caso que las colisiones entre CS_2 y CS_2^* conducen a la formación directa de CS y S_2 . Estos mismos autores estudiaron la fotólisis en la región de 1950-2250 Å, observando la producción de $\text{S}(\text{}^3\text{P})$ según la reacción $\text{CS}_2 + h\nu \rightarrow \text{CS} + \text{S}$, coincidiendo con los resultados obtenidos por Callear.

A pesar de que K. Ernst y J. J. Hoffman (47) han estudiado la formación del aerosol en el CS_2 , hasta la fecha no se habían realizado estudios cinéticos de la velocidad de producción del mismo, ni de los factores que condicionan dicha velocidad. En este trabajo se ha estudiado la cinética de la formación del aerosol, observándose la evolución de la velocidad de formación con la presión de CS_2 , así como con factores tales como la intensidad de irradiación. Asimismo, se ha investigado la existencia de una presión de barrera en la formación del aerosol. A partir de los resultados experimentales obtenidos, se ha propuesto un mecanismo para la producción del aerosol, el cual explica dichos resultados.

Por otra parte, se ha estudiado la influencia en la velocidad de formación del aerosol de la existencia en el medio de otra sustancia. Los resultados obtenidos conducen a dilucidar la existencia

de predisociación en el estado $^1\Sigma_u^+$ sugerida por otros autores (51, 52).

Hasta la fecha no se conoce ningún estudio de la influencia de las colisiones en la predisociación del estado $^1\Sigma_u^+$. En el presente trabajo se ha investigado la influencia de la presión de diversas sustancias sobre la velocidad de producción del aerosol, estudiándose la importancia que poseen las características moleculares de las sustancias para promocionar la transición no radiativa que constituye la predisociación. Se ha aplicado un modelo teórico de predisociación colisional (44) a los resultados obtenidos, y se ha observado que se cumple razonablemente. Por otra parte, el mecanismo propuesto para la producción del aerosol en CS_2 puro se ha hecho extensible al caso en que otras sustancias están presentes.

En esta parte del trabajo se ha inducido la producción fotoquímica del aerosol por radiación de 1849 Å, siguiéndose dicha formación por dispersión de luz láser de 6328 Å. La utilización de radiación láser como fuente para la dispersión de luz permite la detección de cantidades relativamente pequeñas de aerosol, dada su elevada intensidad, así como seguir la formación del mismo de forma adecuada.

En resumen, en este trabajo se ha abordado el estudio de la molécula de CS_2 desde el punto de vista de los procesos que experimenta tras su excitación electrónica a diversos estados, tanto en ausencia como en presencia de otras sustancias. En los capítulos que siguen se describen detalladamente los resultados obtenidos, así como las conclusiones a que se ha llegado.

En el capítulo II se describen las técnicas experimentales de fluorescencia inducida por láser (parte A) y la utilizada para el estudio del aerosol (parte B), que se han montado y puesto a punto para la realización de este trabajo.

El capítulo III describe los resultados experimentales obtenidos. Estos se pueden clasificar en los correspondientes al estudio de vidas medias y constantes de desactivación en el CS_2 puro (parte A) y el estudio de la desactivación colisional del CS_2 en presencia de otras sustancias, así como de la emisión del CS_2 excitado, a tiempos cortos (parte B). Por último, en este capítulo se muestran también los resultados obtenidos en el estudio de la inducción fotoquímica de la formación del aerosol (parte C) por irradiación de CS_2 puro, así como de mezclas de CS_2 y otras sustancias de diferentes características moleculares. Además, se muestran los resultados obtenidos sobre la predisociación colisional en el CS_2 gaseoso.

En el capítulo IV se discuten los resultados experimentales obtenidos y se aplican modelos teóricos en orden a parametrizar dichos resultados. Así, en la parte A de este capítulo se comentan los procesos intramoleculares existentes en el CS_2 puro. En la parte B se discuten los resultados de desactivación colisional por otras sustancias, aplicando a los mismos los modelos teóricos de transiciones sin radiación inducidas por colisiones. Por último, en este capítulo se discute la cinética y el mecanismo de la formación del aerosol así como la predisociación colisional en el CS_2 (parte C).

Finalmente, en el capítulo V se resume brevemente el trabajo

realizado y contenido en esta memoria y se exponen las conclusio
nes más importantes a las que se ha llegado.

CAPITULO II. DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES

h

A. TECNICA EXPERIMENTAL DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER

A.1. INTRODUCCION.

La técnica de fluorescencia inducida por láser que se ha puesto a punto en este trabajo, es la apropiada para el sistema CS_2 , el cual se desea estudiar.

La molécula de CS_2 es excitada por la radiación de 3371 \AA que emite un láser pulsado de N_2 . Esta radiación sirve como fuente de excitación del CS_2 gaseoso, que bien sólo o junto con otras sustancias permanece en una célula de fluorescencia construida a tal efecto.

La luminiscencia emitida por el CS_2 excitado se recoge a través de una de las ventanas de dicha célula, perpendicularmente al rayo láser, detectándose la emisión mediante un fotomultiplicador. El empleo de filtros de interferencia nos permite seleccionar zonas del espectro de emisión y estudiarlas individualmente.

Para detectar y observar las características de la emisión el fotomultiplicador va conectado a un sistema electrónico de medida, con el cual se mide la variación de la intensidad de la fluorescencia con el tiempo. También, es posible observar dicha evolución en un osciloscopio. Así, mediante este montaje experimental es posible, tras el análisis de dicha evolución temporal, obtener las vidas medias del CS_2 excitado a 3371 \AA , así como mucha otra información sobre los procesos involucrados en la desactivación de esta molécula.

En la figura 2.1 se puede ver un esquema general de este montaje experimental, el cual se detalla minuciosamente a conti

nuación.

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

A.2. SISTEMA DE VACIO.

Todo el trabajo de desactivación colisional descrito en esta memoria se realizó en fase gaseosa, por lo cual fue preciso disponer de un sistema de vacío adecuado para el manejo de los gases. En este tipo de experimentos es muy importante la existencia de un recinto (célula de fluorescencia) con un alto grado de vacío para evitar la desactivación de la especie excitada por interacción con las moléculas de aire.

Por ello, se ha diseñado y construido un sistema de alto vacío mediante el cual se pueden introducir las sustancias gaseosas a estudiar en la célula de fluorescencia, teniendo la seguridad de que, en tanto se realizan las medidas, la relación presión de aire/presión de sustancia es prácticamente despreciable.

Este sistema de vacío alcanza una "presión de fondo" de 10^{-6} torr aproximadamente y su velocidad de fuga en régimen de vacío estático es de 2×10^{-6} torr/mn, lo cual es suficiente para este trabajo. Este sistema está constituido por las siguientes partes:

- a.- Sistema de producción de vacío.
- b.- Línea de vacío.
- c.- Instrumentación para medida de la presión.

A continuación se describen las características de cada una de estas partes.

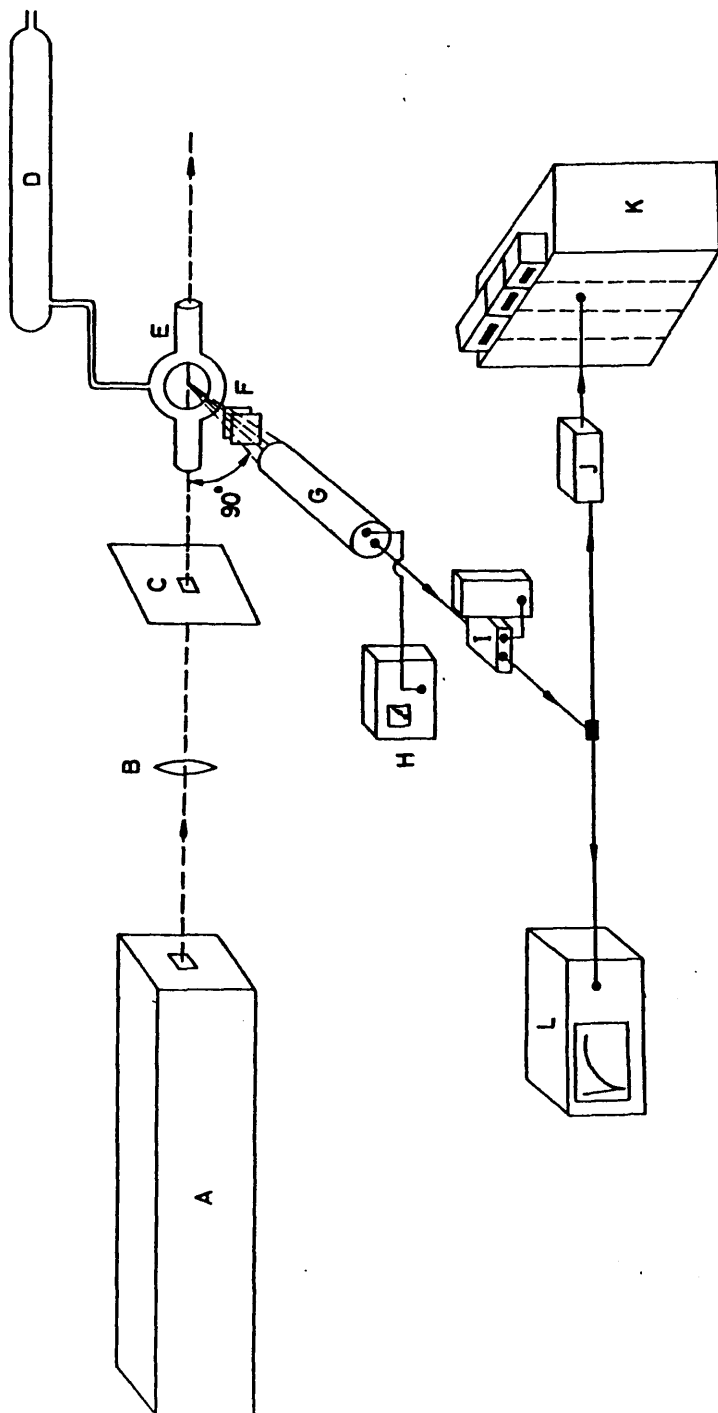


FIGURE 2.1

FIGURA 2.1.-

- A.- Láser de nitrógeno
- B.- Lente
- C.- Diafragma
- D.- Línea de vacío
- E.- Célula de fluorescencia
- F.- Filtros
- G.- Fotomultiplicador
- H.- Fuente de alta tensión
- I.- Unidad de retardo
- J.- Amplificador
- K.- Sistema electrónico de medida
- L.- Osciloscopio

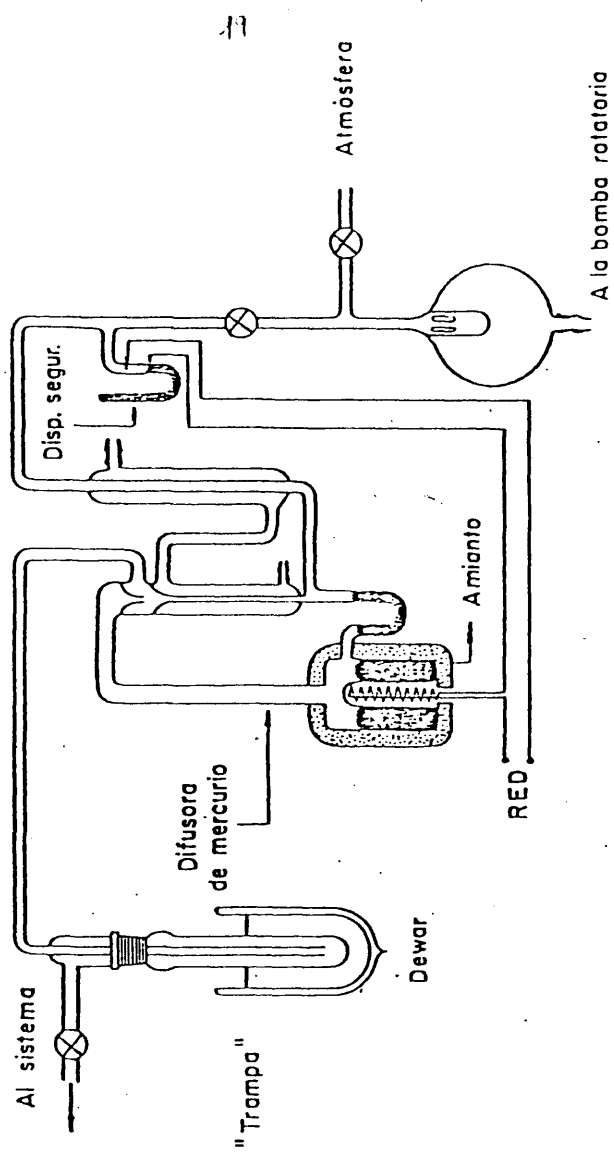


FIGURA 2.2

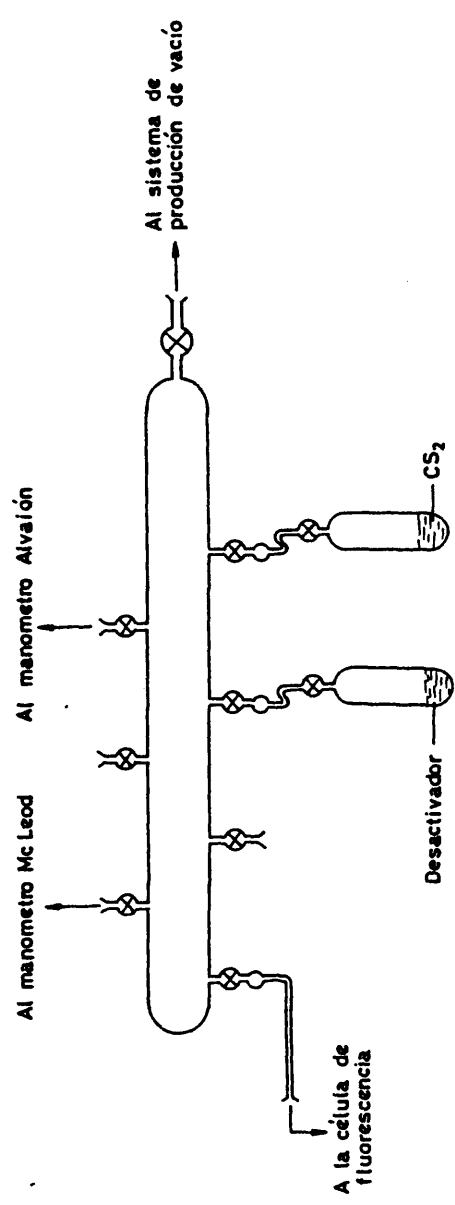


FIGURA 2.3

A.2.a. Sistema de producción de vacío.

Este sistema está compuesto por una bomba rotatoria de aceite, una bomba difusora de mercurio y una trampa de N_2 líquido.

Para conseguir una presión mínima adecuada para el buen funcionamiento de la bomba difusora se utilizó una rotatoria de paletas modelo Simplexvac (Alto Vacío, S.A.), con la cual se alcanza un vacío previo del orden de 10^{-3} torr. Esta rotatoria se comunica a través de una conducción metálica con una difusora de mercurio con la cual se alcanza ya un vacío del orden de 10^{-6} torr. En esta última, el mercurio está contenido en un recipiente de vidrio Pirex aislado con amianto, y la ebullición del mercurio se consigue con una resistencia de 300 W conectada a la red a 125 V. La difusión de los gases de la línea de vacío hacia el exterior se consigue mediante la condensación brusca de los vapores de mercurio en un refrigerante por el que circula agua continuamente. Entre la difusora y la línea de vacío se interpone una trampa de N_2 líquido (77 K) con la cual, además de mejorar el vacío mediante la creación de un foco frío en la línea, se consigue evitar el paso a la misma de vapores de mercurio procedentes de la difusora. La presión de vapor del mercurio a -30°C es ya únicamente de 4.78×10^{-6} torr y, por tanto, a 77 K es ya despreciable. Los vapores de mercurio, además de que podrían producir la desactivación colisional del CS_2 excitado, son muy perjudiciales para los manómetros electrónicos utilizados en este trabajo.

En la figura 2.2 se puede ver un esquema de este sistema de producción de vacío.

A.2.b. Línea de vacío.

La línea de vacío fue construida en vidrio Pyrex, es de forma tubular y sus dimensiones son aproximadamente 80 cm de largo y 5 cm de diámetro. Va conectada por un extremo a la célula de fluorescencia, a través de una conducción de vidrio. Por el otro extremo lo hace a la trampa de N_2 líquido mediante una llave de vidrio, la cual sirve para aislar la línea del sistema de producción de vacío. Posee varias salidas con hembras esmeriladas y llaves de vidrio lubricadas con grasa de alto vacío Dow-Corning; a través de ellas se insertan los instrumentos necesarios de medida de la presión, así como los recipientes con las sustancias que se van a estudiar en la célula (figura 2.3).

A.2.c. Instrumentación para la medida de la presión.

En este trabajo se utilizaron tres manómetros diferentes para la medida de la presión, dependiendo del rango de la misma en que se esté trabajando. La situación de los mismos en el sistema puede variarse según las necesidades.

La medida de la presión debe realizarse con la mayor exactitud posible ya que este es un factor de importancia predominante en la técnica de fluorescencia inducida por láser debido al efecto de las colisiones moleculares en la desactivación del estado excitado.

Los manómetros utilizados son los siguientes:

A.2.c.1. Manómetro electrónico Pirani (modelo 6722, Alto Vacío, SA).

El rango de este manómetro es de 10^{-3} -1 torr y, debido a la zona de presiones en que se va a realizar este trabajo fue el más

utilizado. En esta zona de presiones no se puede utilizar mercurio en un manómetro ya que a 20°C su presión de vapor es 0.0012 torr. Este manómetro electrónico esta basado en la conductividad térmica de los gases, de manera que la cantidad de calor que se transmite entre un filamento caliente y la pared del captador del manómetro es cedida principalmente por conducción gaseosa mediante el movimiento desordenado de las moléculas del gas y, por tanto, proporcional a la presión de dicho gas. Este filamento forma parte de un puente de Wheatstone y cuando la presión del gas aumenta, la temperatura del filamento disminuye a consecuencia de la mayor conductividad térmica del gas. Así, el puente se desequilibra generando un potencial que sirve de medida de la presión del gas, y se observa en el medidor de la unidad de control.

En régimen de vacío laminar el calor cedido es proporcional a la masa molecular del gas y al calor específico a volumen constante. En régimen de vacío molecular, este calor es proporcional a la presión e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura de la pared fría y a la de la masa molecular del gas.

Por lo tanto, debido a la dependencia del valor de la medida de la presión con la naturaleza del gas presente, es preciso hacer unas curvas de calibrado previas de este manómetro frente a uno tipo McLeod, este último independiente de dicha naturaleza. Para ello se acoplan ambos a la línea de vacío y muy próximos entre sí y una vez conseguido un vacío adecuado se van introduciendo distintas cantidades de gas en la línea, recogiendo las medidas en ambos manómetros y contrastándolas.

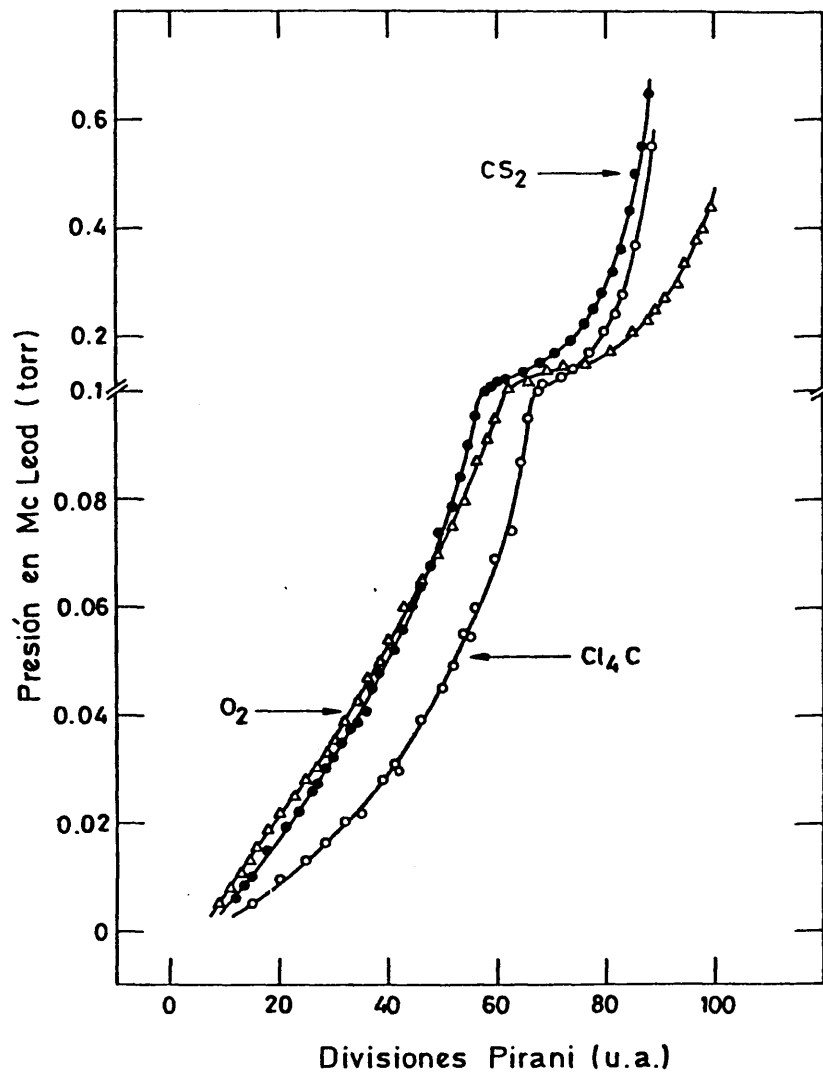


FIGURA 2.4

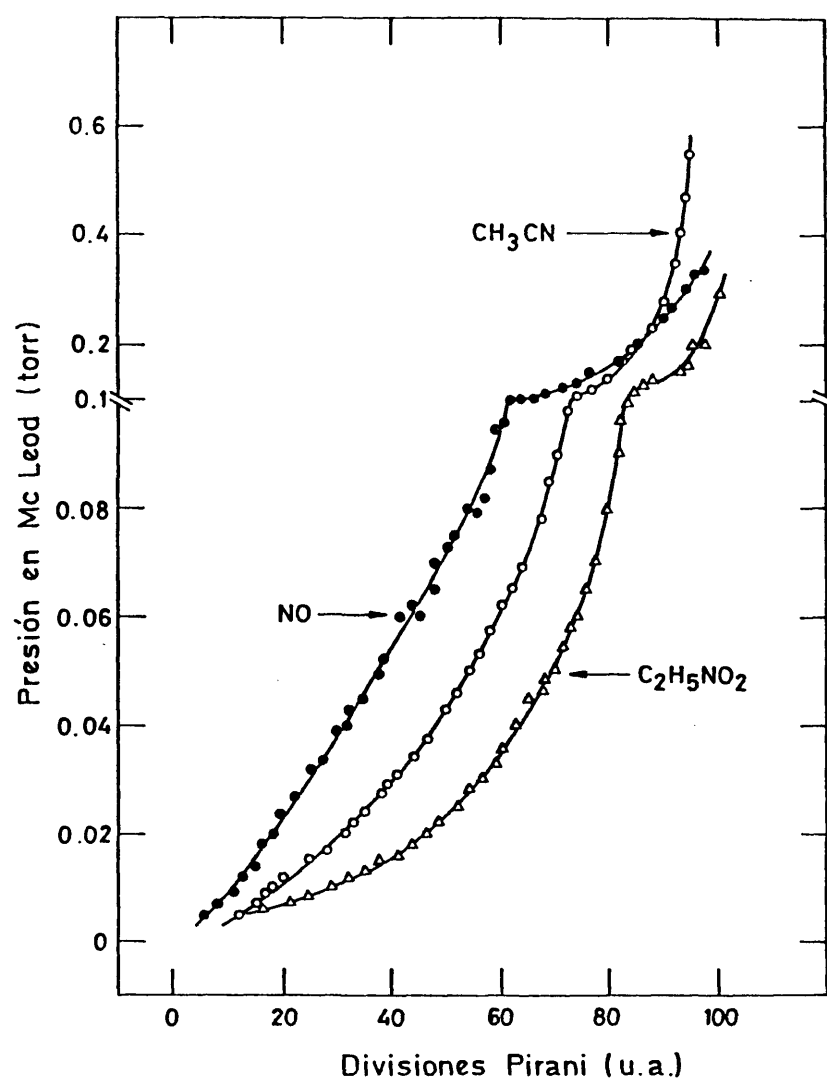


FIGURA 2.5

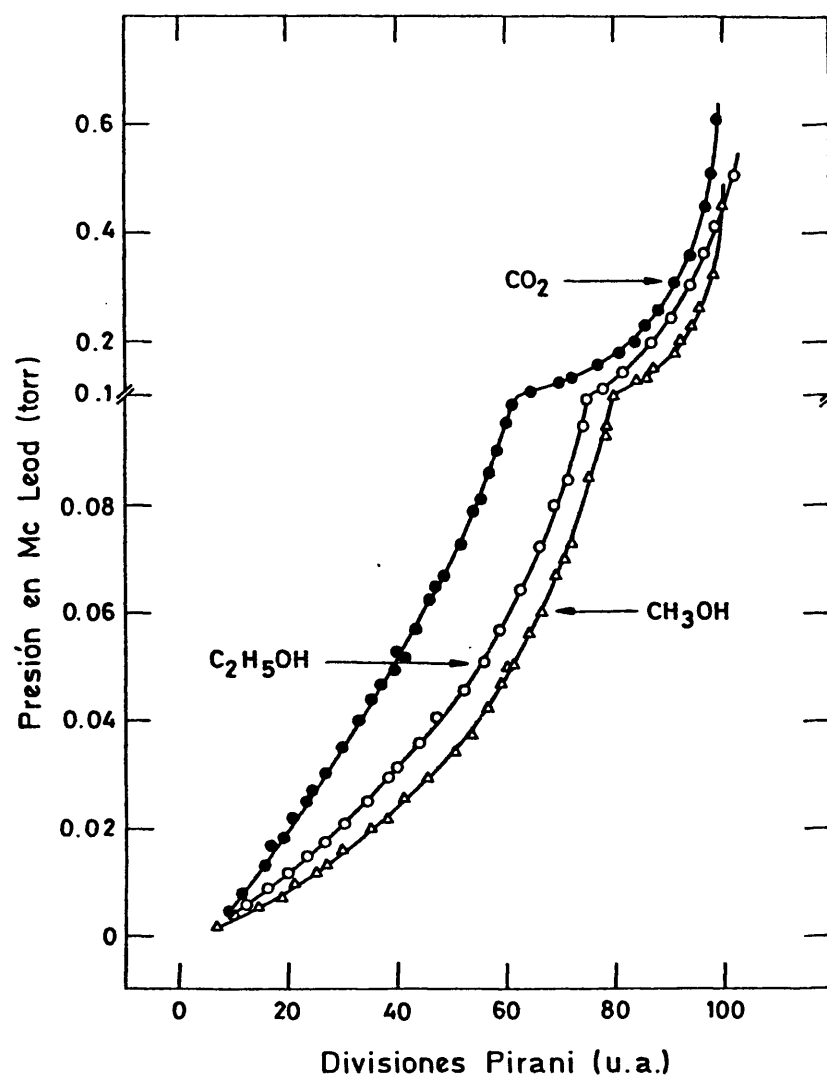
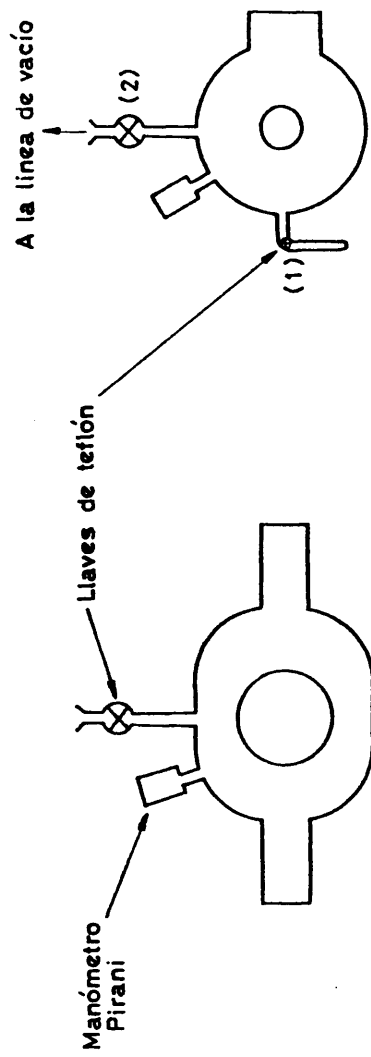


FIGURA 2.6



VISTA LATERAL

VISTA FRONTAL

FIGURA 2.7

Las representaciones de la presión medida en el McLeod, en torr, frente a la dada por el Pirani, en una escala arbitraria de la unidad de control, para todos los gases utilizados se pueden ver en las figuras 2.4, 2.5 y 2.6.

Durante el tiempo de trabajo con un gas determinado, se muestró frecuentemente su curva de calibrado para detectar posibles variaciones en la misma, observándose en todos los casos la constancia del calibrado.

A.2.c.2. Manómetro de compresión McLeod.

Este manómetro de mercurio permite la medida directa y absoluta de la presión de un gas en el rango de 10^{-3} -1 torr. Durante el proceso de medida, la cantidad de gas encerrado en un cierto volumen del manómetro es encerrado y comprimido por el mercurio hasta un volumen sustancialmente menor, en un capilar. De esta manera, la presión aumenta y puede leerse como una diferencia de niveles entre las dos columnas de mercurio conectadas. La presión se lee en una escala graduada según las relaciones geométricas de ambas columnas. Va conectado a una salida de la línea de vacío y se utiliza cuando la presión de vapor del mercurio a temperatura ambiente es mucho menor que la de los gases a estudiar. En este trabajo se utiliza en una zona de presiones (generalmente > 0.3 torr) en la que el Pirani carece de la sensibilidad necesaria.

Este manómetro se usó también para calibrar el Pirani como se describió en el apartado anterior.

A.2.c.3. Manómetro electrónico Alvaión-14 (Alto Vacío, S.A.).

Este medidor de presión es del tipo Penning o de ionización, con un rango de medida de 10^{-6} - 10^{-3} torr. La presión se mide mediante la corriente eléctrica generada por partículas ionizadas por impacto electrónico procedente de una descarga efectuada sobre las moléculas del gas cuya presión se mide. La corriente generada es proporcional a la presión del gas. Se conecta también a la línea de vacío y su misión es únicamente medir la "presión de fondo" existente antes de realizar cada experimento para comprobar que es la deseada. Por lo tanto, al precisarse sólo un conocimiento aproximado de ésta, no es necesario su calibrado.

A.3. CELULA DE FLUORESCENCIA.

En esta célula es donde se va a contener la muestra de CS_2 puro o mezclas de CS_2 y otros gases, y donde se excita el CS_2 mediante la radiación del láser de N_2 .

Para ello, se ha diseñado y construido una célula de muestra o fluorescencia de forma y tamaño adecuados para este trabajo. Como se puede observar en el esquema de la figura 2.7, esta célula posee un cuerpo central esférico y tre tubuladuras en forma de "T". Esta forma permite excitar el CS_2 y recoger su emisión en dirección perpendicular a la de la radiación láser excitatriz. Con ello se evita en gran proporción la interferencia de la radiación del láser con la fluorescencia emitida.

Ha sido construida en vidrio Pyrex y los extremos de la "T" se cerraron con placas del mismo material, de 2.5 mm de espesor y de igual tamaño que las tubuladuras (5 cm y 2.8 cm de diámetro

respectivamente). Para estas ventanas, la transmitancia a la radiación de 3371 Å, es muy buena (80% aproximadamente, para un espesor de 1 cm). El exterior de la célula se ennegreció con pintura negra mate, a excepción claro está de las ventanas, para evitar posibles interferencias de la luz ambiente. Por idéntica razón, la célula también se introdujo en una caja ennegrecida.

Esta célula posee también una conexión metálica a la que se adapta el manómetro Pirani, y además un brazo tubular de Pyrex de 5 cm de largo y 0.5 cm de diámetro. Este último puede aislarse del resto de la célula mediante una llave de alto vacío de teflón (modelo Rotaflo TF, Quickfit and Quartz, Ltd., al igual que las demás utilizadas en este trabajo) y se usa para obtener una mezcla de dos gases diferentes en la célula a presiones conocidas. Esta célula se comunica con una de las salidas de la línea mediante una conexión de vidrio, la cual posee una rótula esmerilada que permite un cierto juego, eliminándose así tensiones en la conexión. Entre la rótula y la célula existe una llave de teflón con la que se puede aislar la misma del resto de la línea de vacío. Las llaves de teflón se utilizan en los lugares en que, debido a un tiempo de contacto relativamente largo, la grasa de las llaves de vidrio podría disolverse por la acción de los gases con que se trabaja.

Una consideración experimental en el diseño de la célula es su tamaño, ya que en los estudios en fase gaseosa éste no puede ser arbitrario. La célula debe ser lo suficientemente pequeña como para que se pueda recoger la mayor parte de la emisión con el sistema de detección (al ser menor la distancia rayo-sistema de

detección). Pero, al mismo tiempo, debe ser suficientemente grande como para permitir que el proceso espontáneo de desactivación molecular sea más rápido que la desactivación del CS_2 excitado por choque con las paredes de la misma. Lo contrario conduciría a error por defecto en la determinación de la vida media del CS_2 . Debido a esto, fue preciso construir la célula con un tamaño óptimo, teniendo en cuenta las dos exigencias anteriores. Para considerar el fenómeno de desactivación por choque con las paredes se estudiaron las propiedades dinámicas de las moléculas excitadas electrónicamente(57). Se consideró un movimiento molecular libre para distancias de unos pocos recorridos libres medios, λ , y un movimiento difusional para mayores distancias. Así, si R es el radio de la parte esférica de la célula, la migración de moléculas excitadas puede observarse con una constante de velocidad k_w , cuyo valor viene dado por (58):

$$k_w \sim \bar{v}/R \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad , \text{ para } \lambda > R \quad (1)$$

$$k_w \sim 1.8\lambda\bar{v}/R^2 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad , \text{ para } \lambda < R \quad (2)$$

en donde $\bar{v} = (8KT/\pi\mu)^{1/2}$. La condición que se debe cumplir es que la constante de migración k_w sea pequeña en comparación con la constante de velocidad de desactivación electrónica espontánea. Por ello, se construyó una célula de 7 cm de radio. Entonces, el recorrido libre medio viene dado por:

$$\lambda = 1/\sqrt{2}\pi R_c^2 n \quad (3)$$

en donde R_c es el diámetro de colisión y n es el número de moléculas por cm^3 . En el caso del CS_2 puro, $R_c = 4.44 \text{ \AA}$ (59) y los valores de λ y k_w obtenidos para 10^{-3} , 10^{-2} y 1 torr pueden observarse en la tabla 1.

TABLA 1. Valores de λ y k_w en función de la presión de CS_2 .

<u>Presión (torr)</u>	<u>λ (cm)</u>	<u>k_w (s^{-1})</u>
10^{-3}	3.53	5300
10^{-2}	3.53×10^{-1}	530
1	3.53×10^{-3}	5.3

Ya que en los tres casos $\lambda < R$ la constante k_w se obtuvo a partir de la ecuación 2, siendo \bar{v} para el CS_2 a 25°C , $4.07 \times 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$. Entonces, según los valores de k_w dados en la tabla 1 y teniendo en cuenta que el mínimo valor de la velocidad de desactivación electrónica en el caso del CS_2 es del orden de 10^{-5} s^{-1} (37), se comprueba que con este valor de 7 cm se cumple que $k_w \ll 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Es decir, en estas condiciones experimentales la molécula de CS_2 se desactivará espontáneamente antes de chocar con las paredes de la célula, siendo este tamaño el adecuado. Este valor de 10^{-5} s^{-1} es el correspondiente a la desactivación en ausencia de colisiones, es decir, el valor mínimo de la velocidad de desactivación

A.4. FUENTE DE EXCITACION.

En este trabajo se utilizó como fuente de excitación del CS_2 gaseoso un láser de N_2 que suministra una radiación coherente, monocromática y de gran intensidad a la longitud de onda de 3371 \AA . Este láser no es comercial, sino que ha sido fabricado, y posee una potencia aproximada de 2 mJ por pulso. La duración del pulso es de 10 ns , siendo la forma del rayo rectangular, con unas dimensiones de $2 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ y generando 3 pulsos por segundo.

Esta radiación láser se produce por emisión estimulada en el N_2 , el cual es excitado por una descarga eléctrica de alta tensión en una cavidad óptica adecuada. Esta cavidad está dotada solamente de un espejo en uno de sus extremos, ya que la transición que produce la radiación láser en el N_2 es de gran ganancia (60). En la figura 2.8 se puede ver un esquema de los niveles de energía implicados en la emisión láser del N_2 .

La radiación más importante de los láseres de N_2 (61) se obtiene en los sistemas positivos primero y segundo del espectro molecular y se deben a transiciones entre niveles tripletes de la molécula. De todas estas transiciones, son las del segundo sistema positivo (que se encuentran en el ultravioleta cercano) las que poseen mayor ganancia con gran diferencia. Estas últimas están centradas a 3371 \AA y corresponden a la transición $\text{C}\Pi_u^+ \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$, siendo esta radiación la que se utiliza en este trabajo.

El láser aquí utilizado se esquematiza en la figura 2.9 y posee las siguientes partes:

- a.-Sistema de suministro de flujo de N_2 .
- b.-Bomba rotatoria para disponer de una cierta presión de N_2 en la cavidad.

- c.- Fuente de alta tensión capaz de suministrar 10000 V.
- d.- Montaje óptico y electrónico para la obtención de la radiación láser.

En este láser la descarga se produce a lo largo de la cavidad mediante unos electrodos de tungsteno. La alta tensión carga, a través de una resistencia de $10\text{ M}\Omega$, los condensadores de $0.1\text{ }\mu\text{F}$. A una tensión dada salta la chispa entre los electrodos del "spark gap", mediante la cual se descargan los anteriores condensadores en un espacio de tiempo muy corto. La única forma que tiene esta corriente de escapar a tierra es a través del canal de descarga, lleno de N_2 a una presión óptima en flujo de 60 torr (el N_2 tiene una tensión de ruptura muy inferior a la del aire que hay entre los electrodos del "spark gap"). Los condensadores en el canal de descarga sirven para reforzar la misma. El pulso eléctrico excita el N_2 y la transición láser ($\text{C} \rightarrow \text{B}$) a $3371\text{ }\text{\AA}$ se obtiene en una cavidad óptica simple de forma cilíndrica, que posee un espejo en la parte trasera y ventanas de cuarzo en los extremos. El N_2 fluye a través de la cavidad siendo extraído de ella por una bomba rotatoria de aceite Simplexvac. El N_2 es suministrado por una bala del tipo $\text{N}_2\text{ R (SEO)}$ y el flujo de N_2 se controla mediante una llave de aguja metálica a la entrada de la cavidad, pudiendo observarse en cada momento la presión de N_2 en la misma mediante un manómetro mecánico a la salida de la cavidad.

La anchura espectral no ha podido medirse con precisión por no disponer de un adecuado monocromador, pero del orden de $6\text{ }\text{\AA}$ es la de todos los láseres de N_2 , midiéndose esta anchura en la mi

tad de la intensidad de la banda (FWHM) (62-64).

A.5. SISTEMA OPTICO DE ENFOQUE.

La gran direccionalidad y pequeña divergencia de la radiación láser no hace preciso un sistema óptico de enfoque sofisticado. A pesar de ello, la forma rectangular del rayo hace que al pasar éste a través de la célula de fluorescencia se produzca luz dispersada en la misma. Por esta razón y para concentrar la intensidad del láser en el centro de la célula (con lo cual se consigue aumentar la intensidad de la emisión) se utilizó un sistema óptico compuesto por una lente y un diafragma.

La lente es de vidrio, plano convexa y tiene 4 cm de diámetro y 50 cm de distancia focal. Una consideración muy importante para la minimización de la luz dispersada, así como para la optimización del paso del rayo por la célula es la perfecta alineación del láser, lente y célula. Sin ella, la luz dispersada por reflexión podría interferir mucho en la fluorescencia, dificultando bastante la detección de esta última.

El diafragma consiste en una placa metálica con una pequeña abertura de tamaño rectangular y está situado entre la lente y la célula. Su misión es seleccionar a la entrada de la célula la zona más coherente del rayo, ya que este láser, al igual que en la mayoría de ellos, hay parte de la radiación cuya coherencia es menor que la del resto del rayo. Este parte de la radiación es preciso eliminarla antes de su entrada a la célula para evitar la luz

dispersada que ocasionaría en ella.

A.6. SISTEMA DE DETECCION Y MEDIDA DE LA EMISION.

El sistema de detección de la fluorescencia inducida en el CS_2 por el láser de N_2 así como de obtención de la variación de intensidad de la emisión con el tiempo, está compuesto por un fotomultiplicador, un conjunto de filtros ópticos y un sistema de análisis electrónico de la señal de emisión.

A.6.a. Fotomultiplicador.

Para detectar la emisión del CS_2 se utilizó un fotomultiplicador AVP-56. Este posee una amplia respuesta espectral en el ultravioleta y la mayor parte del espectro visible, cayendo ésta rápidamente a partir de 6300 \AA aproximadamente. Este fotomultiplicador es alimentado por una fuente de alta tensión variable (0-3KV) de la casa comercial Bertan Asoc. (modelo 215). En una ventana se le instaló un portafiltros de manera que en él se pueden colocar filtros de interferencia así como de corte, para seleccionar diversas zonas espectrales de emisión.

Debido a la gran descarga de alta tensión producida por la fuente de alimentación del láser, la señal eléctrica que se obtiene a la salida del fotomultiplicador poseía una cantidad considerable de ruido eléctrico parásito a tiempos cortos, que fue preciso eliminar. Para ello se hizo pasar la señal por una unidad de retardo cuya misión era retrasar dicha señal $1.8 \mu\text{s}$ respecto

al ruido eléctrico. Con ello se elimina ya la interferencia de éste en la señal.

Una vez eliminado el ruido eléctrico, dicha señal se podía observar directamente en un osciloscopio Tektronix (modelo 7403N) capaz de trabajar en escalas de tiempo de hasta 5 ns. También, esta señal se analizaba mediante un montaje electrónico adecuado de medida de la evolución de la intensidad de emisión con el tiempo, el cual se describe a continuación.

A.6.b. Sistema electrónico de medida.

Mediante este sistema electrónico construido al efecto se pueden obtener, mucho más exactamente que por fotografía en el osciloscopio, los valores de la intensidad de la emisión en función del tiempo, observándose, tras un análisis de los datos, su curva de caída.

En este montaje experimental, la señal procedente del retardo de 1.8 μ s se hace pasar por un amplificador de ganancia variable y se analiza mediante dos canales diferentes, uno de medida y otro de normalización, para evitar la influencia de las fluctuaciones en la intensidad del pulso del láser.

Ambos canales tienen una unidad de muestreo que genera pulsos de salida cuya amplitud es proporcional al área de la porción de señal muestreada. La anchura en tiempo del canal de medida es 80 ns y la del canal de normalización, de 200 ns.

El muestreo de normalización se sitúa en la señal a un tiempo fijo, en el cual la señal de fluorescencia es máxima y, por tanto, como su intensidad es proporcional a la del pulso de radia

ción láser, más sensible a la variación de intensidad en este último. Este tiempo fijo es aproximadamente 1 μ s después del pulso. Debido a que el tiempo de muestreo del canal de medida es inferior al del canal de normalización, la señal de salida de la unidad de muestreo de medida se hace pasar a través de un segundo amplificador, para que tenga una intensidad aceptable.

Posteriormente, los pulsos de salida de la unidad de muestreo de normalización y del segundo amplificador son digitalizados mediante convertidores analógico-digital tipo Wilkinson. Estos convertidores generan un número de pulsos proporcional al máximo de la amplitud del pulso de entrada. Estas series de pulsos se llevan a contadores digitales, en donde se recoge ya el número de cuentas, el cual es, por tanto, proporcional a la intensidad de la emisión a un tiempo de muestreo determinado. En una tercera unidad de conteo se almacena el número de disparos realizados por el láser.

Así, para obtener mediante este sistema de análisis la evolución temporal de la intensidad de la fluorescencia del CS_2 , la señal recogida se va muestreando a tiempos continuamente variables, mediante la unidad de muestreo de medida. En cada uno de estos tiempos se va almacenando la señal generada por un número de pulsos del láser (igual en cada tiempo de muestreo para una misma medida de la vida media) suficientemente grande para obtener una buena relación señal/ruido.

Se van recogiendo así a cada tiempo el número de cuentas almacenadas, tanto en la unidad de conteo del muestreo como en la de normalización. Al no variar el tiempo de muestreo de normali

zación a lo largo de la medida, los números de cuentas del mismo a cada uno de los tiempos de muestreo de medida son, como es lógico, semejantes. De esta forma se van obteniendo los valores de la intensidad de la emisión del CS_2 en función del tiempo.

El tiempo de respuesta de todo este sistema electrónico de medida resultó ser de aproximadamente 100 ns, lo cual es muy apropiado para nuestros experimentos. Dicho tiempo se ha medido obteniendo la señal de fluorescencia emitida por una disolución de Rodamina 6G en etanol, por excitación con el láser de N_2 , a través de dicho sistema de medida. Este tiempo de respuesta es el tiempo de subida o de caída de la fluorescencia de dicha sustancia, que en realidad es mucho menor que el obtenido.

En las conexiones entre todos los componentes e instrumentos electrónicos aquí mencionados se utilizaron cables coaxiales para evitar lo más posible interferencias de ruido eléctrico en las señales.

Un esquema de este sistema se puede ver en la figura 2.10.

A.6.c. Filtros ópticos.

Entre la célula de fluorescencia y el fotomultiplicador se interpone un filtro de corte de 400 nm, cuyo espectro de transmisión se puede ver en la figura 2.11. Con este filtro de corte se impide en lo posible que la radiación láser dispersada en la célula (3371 Å) llegue junto con la emisión del CS_2 al fotomultiplicador, interfiriendo la detección de la última. Este filtro posee una buena transmisión (96%) para las longitudes de onda mayo

res de 420 nm y muy pequeña (1%) para las menores de 380 nm (véase la figura 2.11).

Con el objeto de seleccionar espectralmente diversas regiones de la emisión del CS_2 , se utilizaron filtros de interferencia, cada uno de los cuales transmite únicamente la radiación correspondiente a una región relativamente estrecha de longitudes de onda. Estos filtros de interferencia no producen segundo armónico de la radiación que transmiten.

Los filtros de interferencia son de la casa Balzers (modelos R-UV y B-40), de dimensiones 5 cm x 5 cm. En la figura 2.12 pueden observarse sus espectros de transmisión. Estos espectros se obtuvieron en un espectrómetro de absorción UV-visible de barrido automático Beckman DK2A, utilizando aire como blanco (100% de transmisión) y una anchura de banda de 0.5 nm. El espectro del filtro de corte se obtuvo en idénticas condiciones experimentales. Para todos ellos, la longitud de onda correspondiente al máximo de transmisión obtenida en la figura 2.12 coincide con la dada en la información comercial sobre los mismos. También, sus anchuras de banda a la mitad del valor del máximo de transmisión son prácticamente iguales a las dadas por la casa comercial.

Los valores de la longitud de onda, λ , para los filtros, así como sus anchuras de banda (entre paréntesis), ambos en Å, son los siguientes:

3850 (130) ; 4480 (100) ; 4970 (90) ; 5540 (80) ; 5860 (80) y 6460 (100).

Estos filtros se interponen entre el filtro de corte antes

41

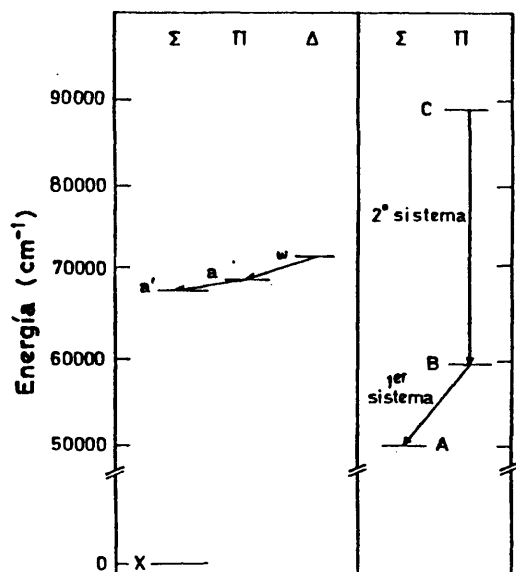


FIGURA 2.8

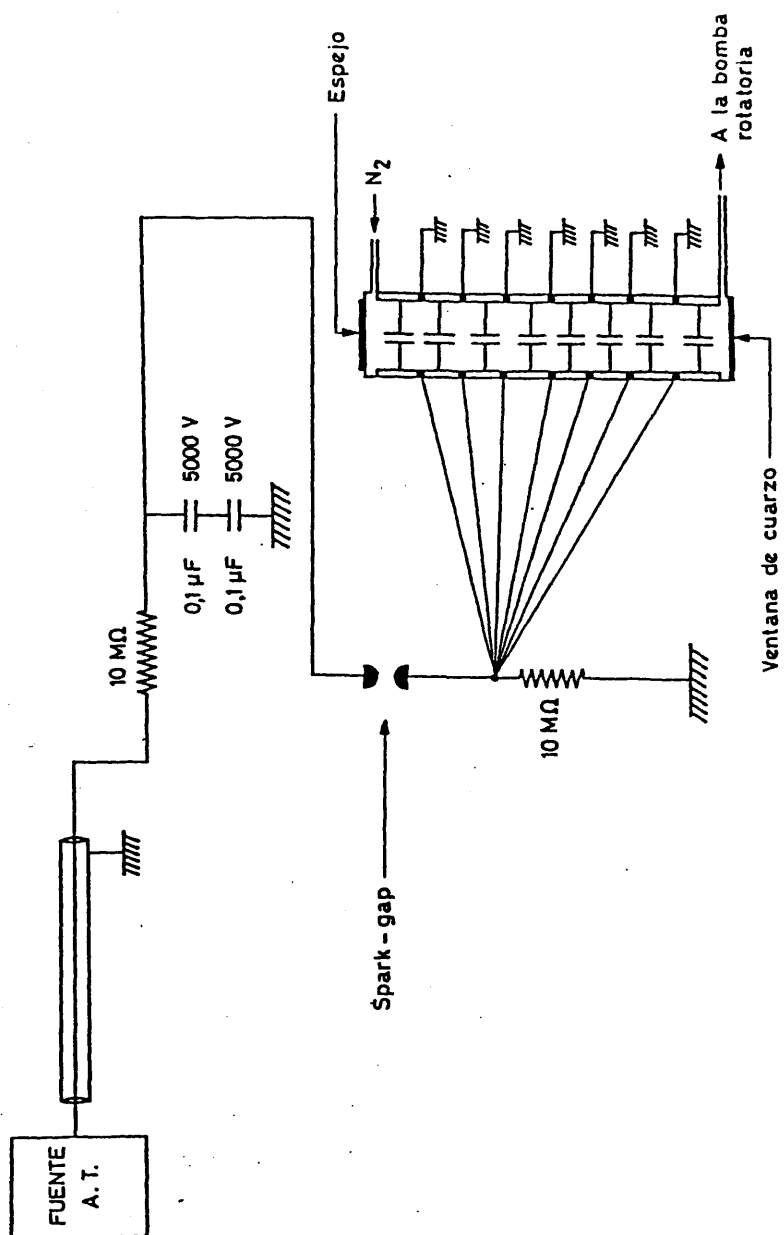


FIGURA 2.9

43

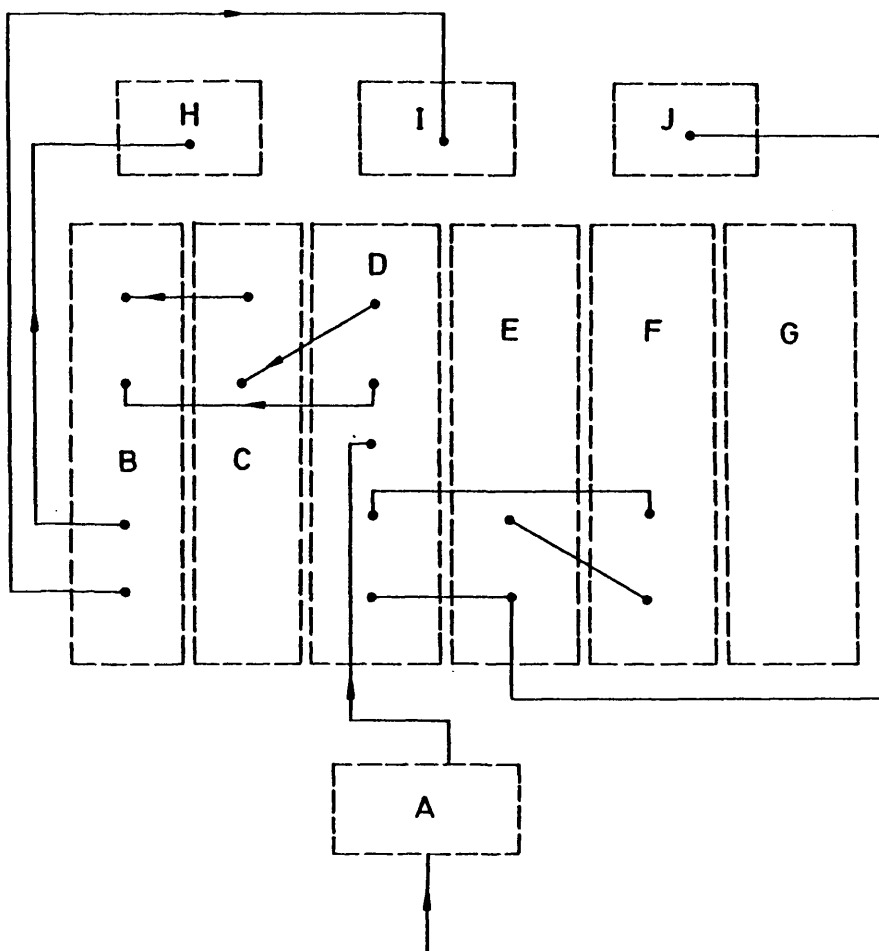


FIGURA 2.10

hh

FIGURA 2.10. -

- A.- Amplificador
- B.- Convertidor analógico-digital
- C.- Amplificador del canal de muestreo
- D.- Canales de medida
- E.- Retardo de la normalización
- F.- Retardo del muestreo
- G.- Fuente de alimentación
- H.- Unidad de conteo de normalización
- I.- Unidad de conteo del muestreo de medida
- J.- Unidad de conteo del número de pulsos almacenados

45

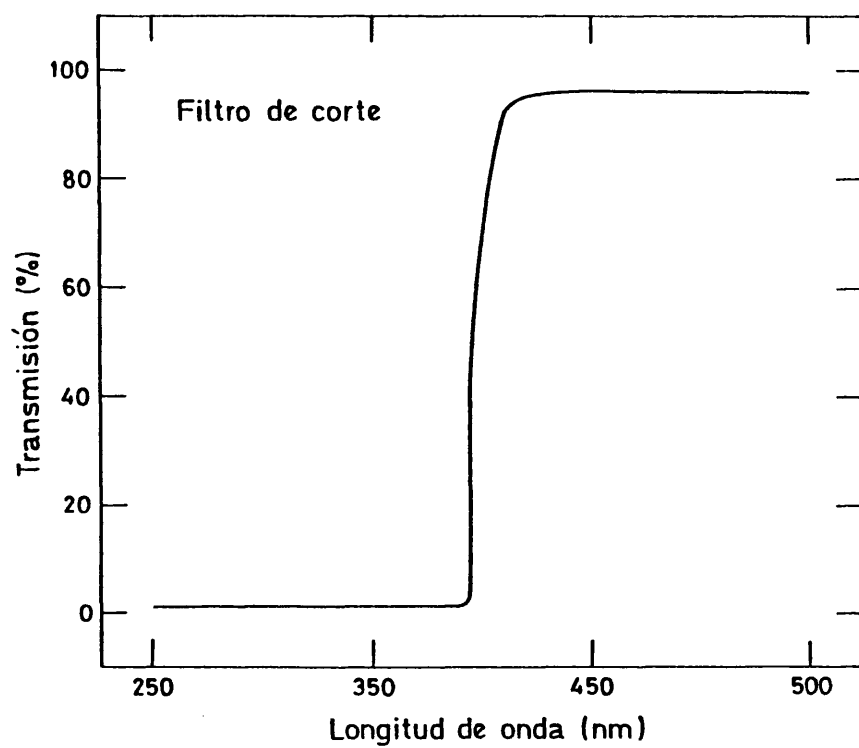


FIGURA 2.11

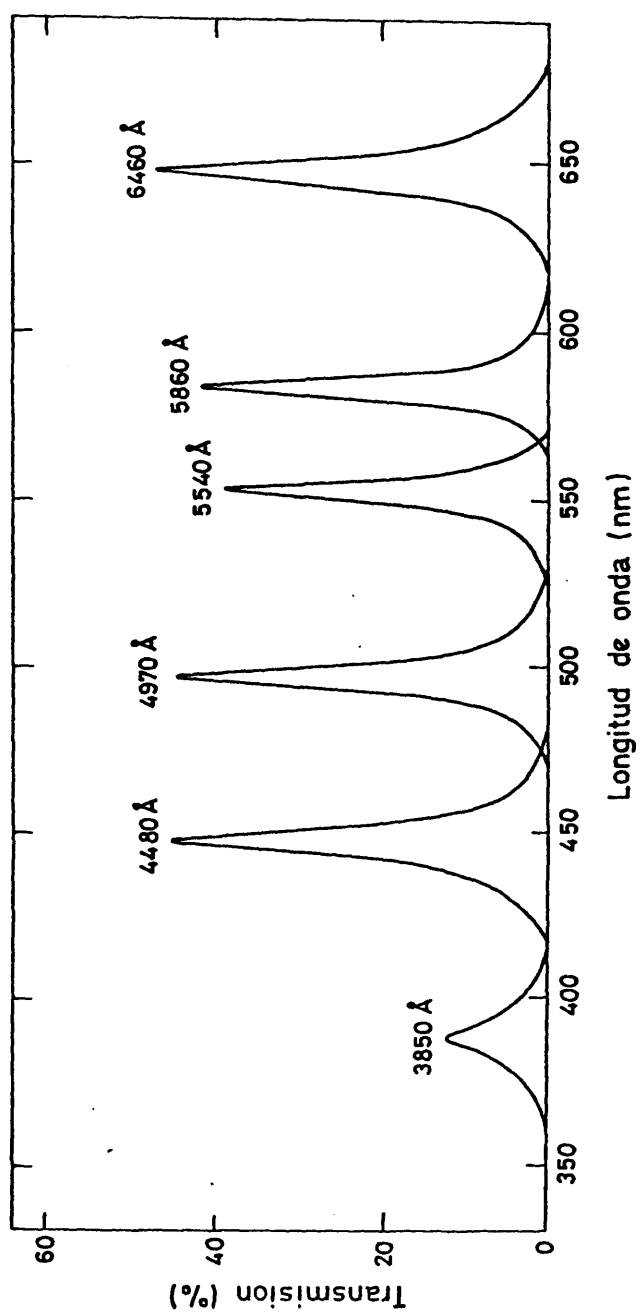


FIGURA 2.12

descrito y el fotomultiplicador, con lo cual este último recibirá únicamente la emisión que corresponde a la región espectral seleccionada.

La presencia de estos filtros de interferencia elimina gran cantidad de la radiación láser, pues poseen muy poca transmitancia a 3371 Å. Pero debido a la gran intensidad de la misma no la eliminan totalmente y por ello se utiliza el filtro de corte de 400 nm junto con ellos. Este filtro de corte se utilizó con todos los filtros de interferencia excepto con el centrado a 3850 Å, claro está, ya que en el estudio de esta región espectral es preciso eliminar el filtro de corte dada su pequeña transmisión a esta longitud de onda (véase la figura 2.12).

A.7. SUSTANCIAS EMPLEADAS Y MANEJO.

En este trabajo se han utilizado sustancias gaseosas o líquidas a temperatura ambiente, cuya pureza es muy elevada. El uso de sustancias muy puras, así como el manejo de las mismas para asegurar que cuando éstas se encuentran en la célula de fluorescencia estén exentas de impurezas, es un requisito indispensable en esta técnica. Esto se debe a que las impurezas podrían afectar gravemente a la velocidad de desactivación del CS_2 excitado.

Las características de las sustancias empleadas son las siguientes:

<u>Sustancia</u>	<u>Pureza (%)</u>	<u>Casa comercial</u>
NO	≥99.9	SEO
O ₂	≥99.998	SEO
CO ₂	≥99.995	SEO
CH ₃ CN	≥99.7	Merck
CS ₂	≥99.9	Merck
CH ₃ OH	≥99.9	C. Herba
C ₂ H ₅ OH	≥99.9	C. Herba
Cl ₄ C	≥99.9	C. Herba
C ₂ H ₅ NO ₂	≥99	C. Herba

Para su manejo en los experimentos a realizar, en el caso de las sustancias gaseosas se introducen en un recipiente de vidrio para su uso en la línea de vacío. Este recipiente posee en un extremo una válvula de aguja de acero inoxidable (Millilite AL G6Y) con la que se puede regular el paso del gas a la línea fácilmente. Este recipiente se conecta a la línea mediante un macho esmerilado.

Con objeto de introducir estos gases puros en dicho recipiente desde sus balas y evitar su contaminación, se conectan a la línea de vacío tanto el recipiente como la bala (esta última

mediante una conducción de cobre acabada en un macho esmerilado). Entonces, se hace vacío en todo este sistema. Cuando el vacío es adecuado, se aísla la línea del sistema de bombeo y se abre el manómetro de la bala introduciendo así el gas en el recipiente a través de la línea. Una vez hecho esto, se someten los gases a un proceso de desgasificación como el que se describe para el caso de los líquidos.

En el caso de sustancias líquidas, se introducen también en recipientes semejantes al anterior, cerrados con una llave de teflón (Rotaflon TF, Quickfit and Quartz, Ltd.). Antes de la utilización de los vapores generados por estos líquidos se procede a una purificación del líquido por desgasificación. Para ello, una vez alcanzado un vacío en la línea de aproximadamente 10^{-6} torr se introduce el recipiente en un Dewar con N_2 líquido (77 K) y una vez condensada la sustancia (todos estos líquidos poseen un punto de fusión superior a 77 K) se abre la llave del recipiente, bombeándose los gases no condensables a esta temperatura. Posteriormente se retira el N_2 líquido cerrando previamente la llave de teflón y dejando que el líquido vuelva a alcanzar la temperatura ambiente. Con esto, los gases ocultos en el sólido pasan ahora a la parte superior del recipiente. Normalmente se repite esta operación el número de veces suficiente hasta que al abrir la llave del recipiente y por agitación del mismo, el vacío sea tan bueno como con la llave cerrada. Entonces, se considera que la desgasificación ha sido completa, y las sustancias están listas para su introducción en la célula de fluorescencia a través de la línea.

Por otra parte, en el caso de trabajar con mezclas de CS_2 y otro gas, la introducción de ambos en la célula a presiones conocidas se realiza mediante el siguiente procedimiento:

Una vez existe un vacío adecuado en todo el sistema, se introduce una cierta presión de CS_2 en la célula con la llave 1 abierta, cerrándose después la llave 2 (véase la figura 2.7). Entonces, se introduce el brazo en un Dewar con N_2 líquido, con lo cual se condensa el CS_2 de la célula en el mismo, observándose esta condensación mediante la disminución de presión en la célula. Cuando se ha condensado todo el CS_2 en el brazo, se cierra la llave 1 y se abre la 2, haciéndose de nuevo vacío en el sistema, al tiempo que se deja evaporar de nuevo el CS_2 en el brazo. Una vez alcanzado el vacío preciso, se introduce la otra sustancia en la célula, midiéndose su presión, y se cierra de nuevo la llave 2. Entonces, abriendo la llave 1 se mezclan ambos gases en la célula a presiones conocidas de ambos, teniendo así ya preparada la muestra para su estudio.

Debido a que el volumen del brazo es despreciable frente al del resto de la célula, no hay error en la medida de la presión del gas, aunque se introduzca éste con la llave 1 cerrada. Esto, se ha comprobado midiendo la presión en la célula de distintas cantidades de gases diferentes, con la llave 1 cerrada y observando que no hay variación de esta medida al abrir dicha llave.

La reproducibilidad y exactitud de las medidas de la presión por este método han quedado probadas por la repetición de este proceso varias veces, congelando y descongelando varios gases uti

lizados.

En el caso de las medidas con CS_2 puro, sólo es preciso, como es lógico, introducirlo en la célula a la presión deseada y cerrar la llave 2.

52

B. TECNICA EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DEL AEROSOL.

B.1. INTRODUCCION.

Para el estudio de la formación del aerosol inducida fotoquimicamente a partir de CS_2 gaseoso bien sólo o en presencia de otras sustancias se ha montado una técnica experimental de fotólisis en fase gaseosa detectando el aerosol por dispersión de luz.

El CS_2 gaseoso es fotolizado en una célula apropiada por la acción de la radiación de 1849 \AA procedente de una lámpara de mercurio de baja presión.

El aerosol o producto sólido suspendido en la fase gaseosa formado es detectado y observado midiendo la intensidad de la radiación dispersada procedente de un láser de He-Ne que pasa a través de la célula. Esta radiación dispersada por el aerosol es detectada por un fotomultiplicador situado a un ángulo de 90° con respecto a la dirección del rayo láser y la evolución con el tiempo de la cantidad de aerosol formada, medida mediante esta luz dispersada, es recogida en un registro gráfico conectado directamente al fotomultiplicador.

La fotólisis se lleva a cabo en todos los casos a temperatura ambiente. En la figura 2.13 se puede ver un esquema general del dispositivo experimental utilizado.

B.2. SISTEMA DE VACIO.

Para el manejo de las sustancias en fase gaseosa se ha puesto a punto un dispositivo experimental de vacío semejante al des

crito en el apartado A.2. Este dispositivo está constituido por un sistema de producción de vacío, una línea de vacío y un sistema de medida de presiones. Estos se detallan a continuación.

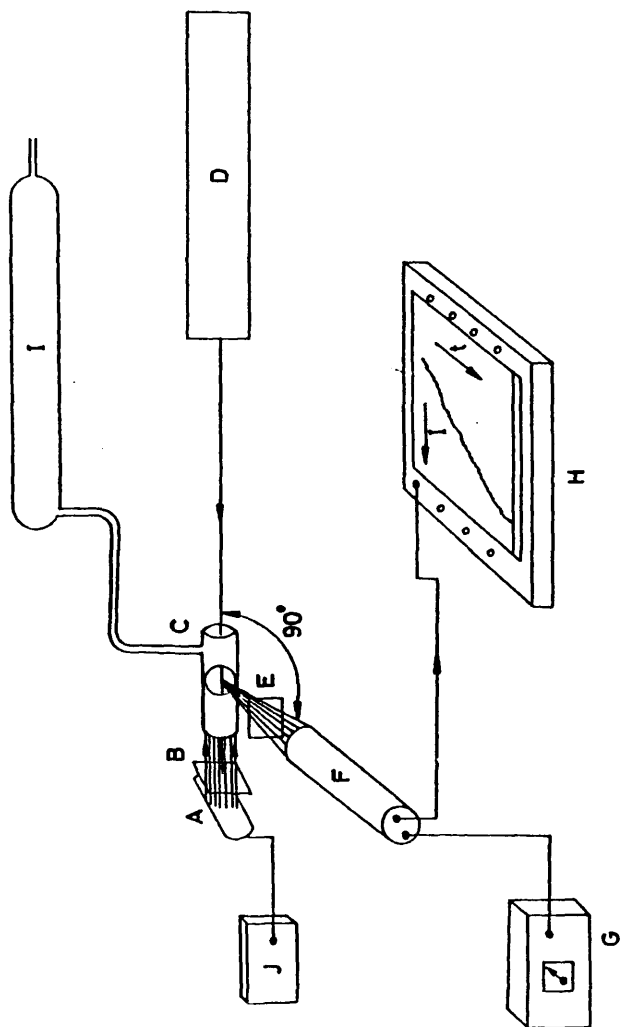
B.2.a. Sistema de producción de vacío.

Esta compuesto, de forma análoga al utilizado en la técnica de medida de vidas medias, por una bomba rotatoria de aceite, una difusora de aceite y una trampa de N_2 líquido.

Se ha utilizado una bomba rotatoria de la casa Telstar (modelo Torricelli RD-5), alcanzándose con ésta y la trampa de N_2 líquido un vacío previo del orden de 10^{-3} torr. La trampa de N_2 líquido tiene aquí el mismo objetivo que el mencionado en el apartado A.2.a. Además sirve para condensar los vapores introducidos en la línea de vacío antes de que penetren en la difusora de aceite, ya que ello conduciría al deterioro del aceite de la misma.

Una vez realizadas las medidas deseadas, la difusora se desconecta y se elimina la trampa con lo cual estos vapores son extraídos por la rotatoria únicamente. La bomba difusora es de la casa Leybold-Heraeus (modelo Leibodiff 30L). En ella el aceite es calentado por una resistencia de 150 W y su cuerpo es autorefrigerado por aire. El aceite utilizado en este trabajo fue Diffoil M3 (de la misma casa comercial), en la cantidad de 10 cm^3 . Esta bomba posee una velocidad de bombeo para aire de aproximadamente 25 l s^{-1} a 10^{-3} torr y no se debe de conectar, para no dañar el aceite, hasta que la presión de fondo sea $< 3 \times 10^{-1}$ torr. El aceite Diffoil M3 posee una presión de vapor muy baja a temperatura ambiente así como una gran estabilidad química.

Con todo este sistema de producción de vacío se alcanzan presiones de fondo del orden de 10^{-6} torr, más que suficiente para las condiciones experimentales de este trabajo.



55

FIGURA 2.13

FIGURA 2.13.-

- A.- Lámpara de mercurio
- B.- Filtro de la lámpara
- C.- Célula de fotólisis
- D.- Láser de He-Ne
- E.- Filtro de interferencia
- F.- Fotomultiplicador
- G.- Fuente de alimentación
- H.- Registro gráfico
- I.- Línea de vacío

B.2.b. Línea de vacío.

La línea de vacío utilizada (análoga a la descrita en el apartado A.2.b.) tiene forma cilíndrica y está dotada con llaves de vidrio de alto vacío y hembras esmeriladas en cada una de sus salidas. A ella se conectan tanto los reciipientes con las sustancias a estudiar como los instrumentos para la medida de la presión.

B.2.c. Instrumentación para medida de la presión.

Dado el régimen de presiones en que se trabaja, se utilizaron dos métodos de medida de la presión:

B.2.c.1. Instrumentación electrónica.

Para la medida de la presión de fondo o vacío conseguido en el sistema, se utiliza una unidad de control electrónica de la casa Leibold-Heraeus (modelo Combitrón CM 30). Este instrumento posee un rango de medida de 10^{-6} a 1000 torr, mediante dos sistemas de medida diferentes. El rango de 10^{-6} a 10^{-2} torr se mide con una cabeza de ionización del tipo Penning PR 30 y las presiones entre 10^{-3} y 1000 torr, mediante una cabeza de conductividad térmica modelo TR 201. La presión existente en todo el sistema puede leerse en el medidor de la unidad de control, dependiendo de la cabeza utilizada. Ambas van incorporadas a la línea de vacío mediante conexiones metal-vidrio. En todo este trabajo ambas cabezas fueron utilizadas única y exclusivamente para medir el vacío. Dado el rango de presiones utilizado, éstas fueron medidas por un manómetro de mercurio.

B.2.c.2. Manómetro de mercurio.

La medida de presiones de las sustancias que se han utilizado se llevó a cabo mediante un manómetro de mercurio abierto a la atmósfera por uno de sus extremos. Este manómetro se conecta a una de las salidas de la línea de vacío

y las presiones de los gases o vapores se miden en una escala graduada en mm, observando la diferencia de altura entre sus ramas cuando hay vacío en la línea y después de introducir el gas en la misma.

B.3. CELULA DE FOTOLISIS.

La reacción fotoquímica estudiada se llevó a cabo en una célula de fotólisis especialmente diseñada para este fin.

Esta célula posee forma cilíndrica y está construida en vidrio Pyrex, siendo sus dimensiones de 2.5 cm de diámetro y 6 cm de longitud. Está cerrada por ambos extremos con ventanas de cuarzo Suprasil de 1 mm de espesor, el cual posee una transmisión muy buena a la longitud de onda de 1849 Å (~100%) (65). Perpendicularmente a estas ventanas existe una tercera de vidrio Pyrex de 2.5 mm de espesor y 2.5 cm de diámetro a través de la cual se va a recoger la intensidad de la luz dispersada por el aerosol.

Esta célula posee una llave de teflón con la cual se la puede aislar del resto del sistema de vacío. La célula va conectada a una de las salidas de la línea de vacío mediante una conducción de Pyrex en la que existe una rótula esmerilada para evitar posibles tensiones en el vidrio.

Para la introducción de dos sustancias diferentes a presiones conocidas en la célula, ésta posee un brazo tubular semejante al utilizado en la célula de fluorescencia. Este brazo posee una llave de teflón y su volumen es despreciable en comparación con el del resto de la célula por lo que no existe prácticamente error en la medida de la presión del segundo gas introducido. El proceso de introducción de dos gases es análogo al descrito en el apartado A.7. Para evitar interferencias con la luz ambiente, esta célula está ennegrecida en

su parte exterior.

Esta célula es irradiada a través de una de sus ventanas de cuarzo por la lámpara de mercurio, haciéndose pasar la radiación del láser de He-Ne a lo largo de la misma a través de la ventana opuesta. La luz dispersada por el aerosol se recoge perpendicularmente a la radiación láser a través de la ventana de Pyrex.

B.4 FUENTE DE EXCITACION.

Como radiación para la iniciación de la reacción fotoquímica se utilizó la línea de 1849 Å generada por una lámpara de mercurio de baja presión de la casa Ultraviolet Products, Inc. (modelo PEN-RAY 11SC-1), alimentada por una corriente de 17 mA suministrada por un transformador de la misma casa modelo SCT-1.

Esta lámpara genera una serie de líneas estrechas y bien definidas desde el ultravioleta lejano hasta el rojo (66,67,68) siendo las de mayor intensidad con mucho las líneas a 2537 Å y 1849 Å correspondientes a las transiciones en el mercurio $\text{Hg} ({}^3\text{P}_1) \rightarrow \text{Hg} ({}^1\text{S}_0) + h\nu$ y $\text{Hg} ({}^1\text{P}_1) \rightarrow \text{Hg} ({}^1\text{S}_0) + h\nu'$ respectivamente.

A esta lámpara se la pueden acoplar dos filtros diferentes de la misma casa (modelos PEN-RAY G-275 y G-278) con distintas características de transmisión. El filtro G-275 absorbe la radiación visible transmitiendo la ultravioleta preferentemente, y el G-278 absorbe la radiación visible en su mayor parte así como las longitudes de onda menores que 2537 Å, transmitiendo la radiación centrada a 366 nm.

En la figura 2.14 se pueden ver los espectros de emisión de la lámpara con ambos filtros. En ellos, las intensidades relativas no han sido corregidas

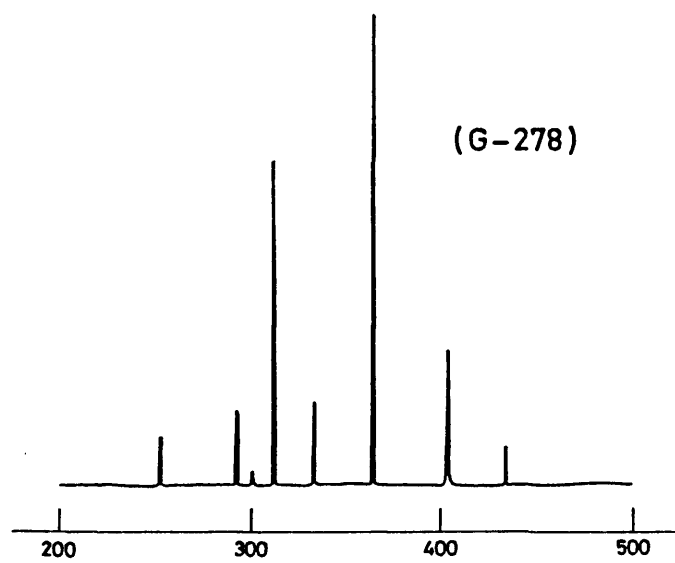
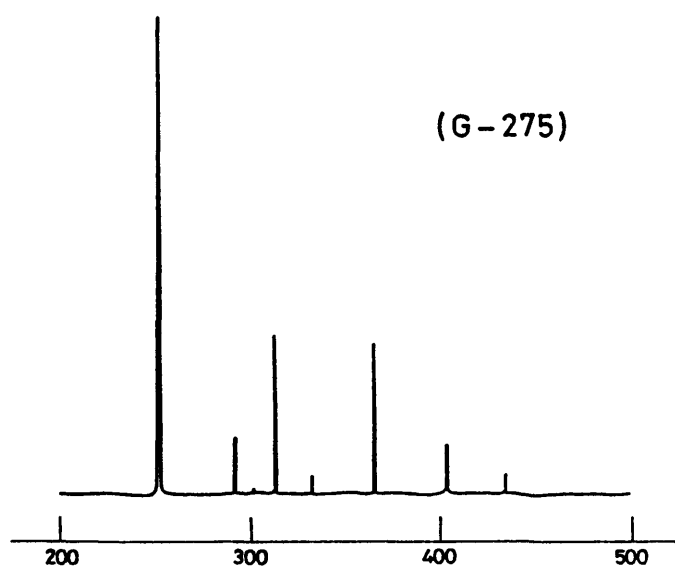
con ambos filtros. En ellos, las intensidades relativas no han sido corregidas frente a la respuesta del fotomultiplicador ni del monocromador. En el caso del filtro G-275 no se muestra la línea de 1849 Å dado que debido a la pequeña sensibilidad tanto del fotomultiplicador como del monocromador a esta λ , es imposible detectarla en las condiciones experimentales en que se realizó este espectro. En la figura 2.15 se puede observar esta línea aislada obtenida en condiciones de mucha mayor tensión del fotomultiplicador, con el filtro G-275.

Nosotros hemos utilizado este filtro G-275 en la lámpara en este trabajo para dejar pasar únicamente la radiación ultravioleta. Los espectros aquí mostrados se han realizado con un monocromador con motor incorporado, de la casa Jobin-Yvon (modelo H-20) cuya resolución es de 0.5 nm, y con un fotomultiplicador y registro gráfico que se describirán posteriormente.

Esta lámpara posee una gran reproducibilidad en su intensidad, aunque es preciso un cierto periodo de estabilización después de su conexión. Este periodo puede observarse en la figura 2.16, donde se representa la intensidad de la lámpara en función del tiempo transcurrido después de que se ha conectado.

La intensidad de la luz que incide en la célula se puede modificar variando la distancia lámpara-célula, de una manera bastante exacta. Para ello, la lámpara está montada sobre una regla metálica milimetrada sobre la cual se puede desplazar pudiéndose así conocer las variaciones de intensidad de la misma con la distancia. Una representación de los valores relativos de la intensidad en función de la distancia al centro de la célula se puede observar en la figura 2.17.

61



λ (nm)

FIGURA 2.14

FIGURA 2.14.- Condiciones experimentales de trabajo para la obtención de ambos espectros.

Intervalo de barrido: 200-500 nm

Anchura de rendija: 0.05 mm

Resolución: 0.5 nm

Velocidad de barrido del monocromador: 30 nm/mn

Velocidad del registro gráfico: 15 mm/mn

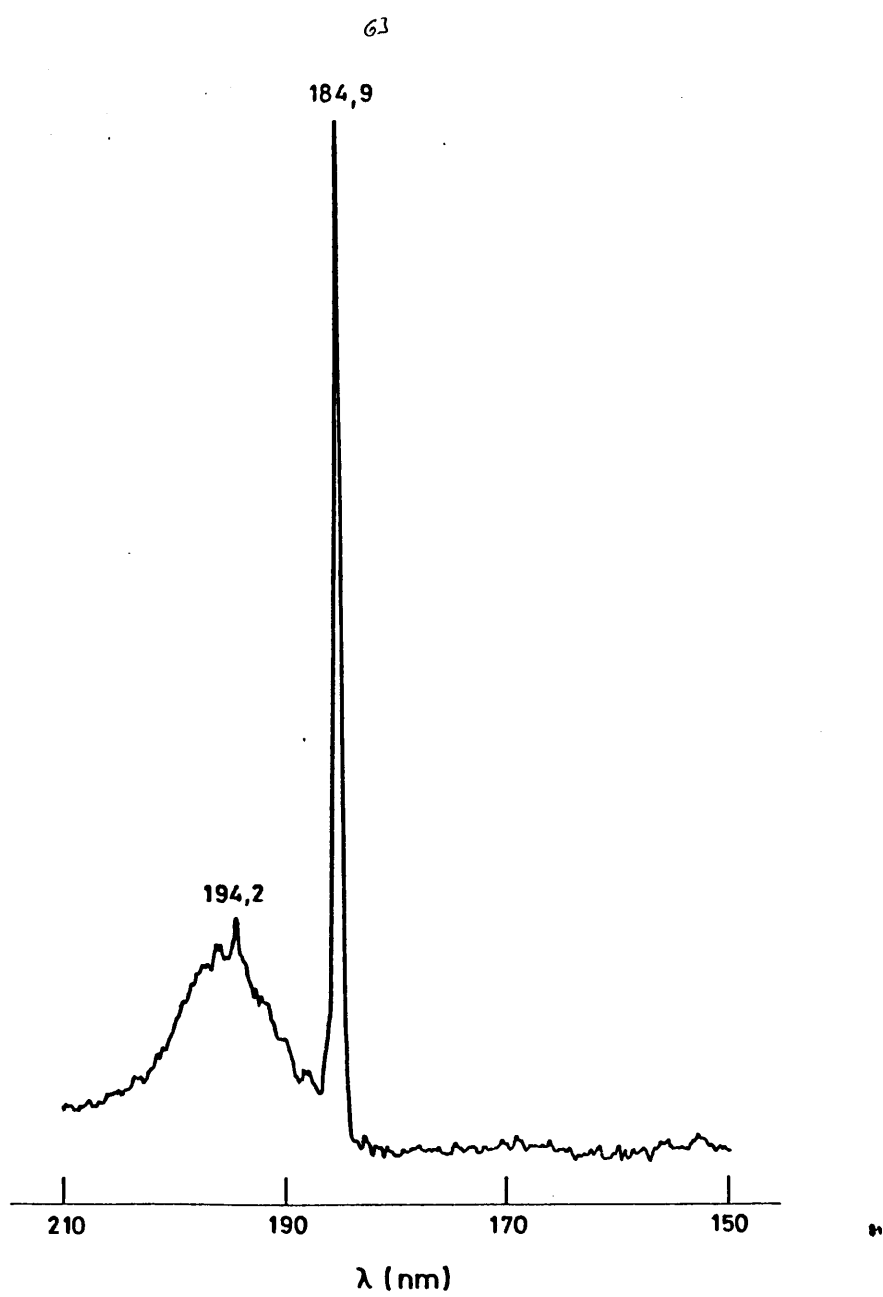


FIGURA 2.15

64

FIGURA 2.15.- Condiciones experimentales de trabajo para la obtención del espectro.

Intervalo de barrido: 150-210 nm

Anchura de rendija: 0.05 mm

Resolución: 0.5 nm

Velocidad de barrido del monocromador: 30 nm/mn

Velocidad del registro gráfico: 60 mm/mn

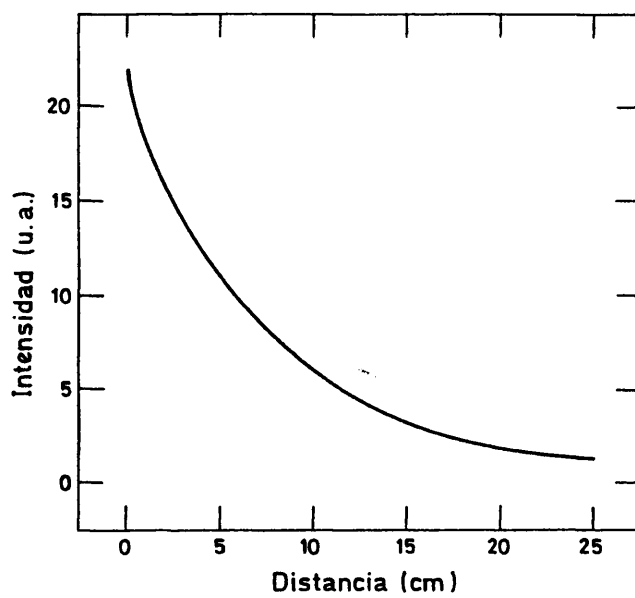


FIGURA 2.17

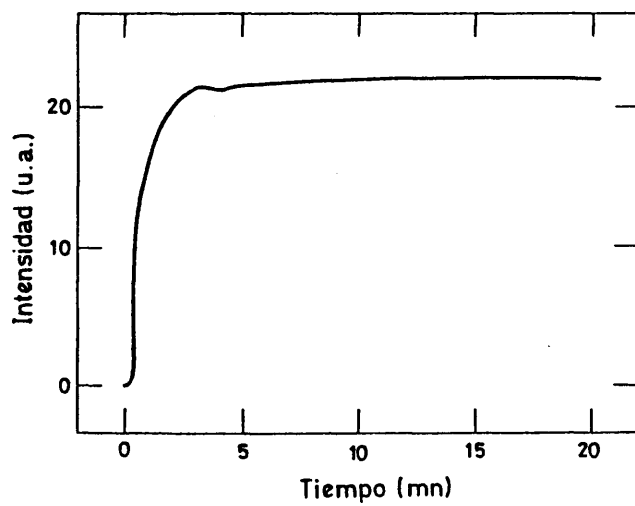


FIGURA 2.16

B.5. LASER DE He-Ne.

Para estudiar la formación del aerosol se utilizó un láser de He-Ne de la casa JODON (modelo HN-2S) que emite radiación continua a 6328 \AA , la cual no es absorbida por las sustancias que se estudian. Posee una potencia de 0.5 mW. Este rayo láser de forma circular se hace pasar en la dirección del eje de la célula a través de la misma. Su pequeño diámetro (1 mm) así como su gran coherencia hacen innecesario cualquier tipo de enfoque y colimación, pudiendo el rayo atravesar perfectamente la célula de fotólisis sin que se produzca luz dispersada por choque con las paredes de la misma.

B.6. SISTEMA DE DETECCION Y REGISTRO.

La detección de la radiación láser dispersada se llevó a cabo en dirección perpendicular a la del paso del haz mediante un fotomultiplicador de la casa RCA (modelo C3 1000, 8575). Este fotomultiplicador posee una amplia respuesta espectral y su sensibilidad es grande a 6328 \AA . El fotocátodo es de KCSb y el ánodo, de BeO y 12 etapas. Es alimentado por una fuente de alta tensión variable de la casa Princeton Applied Research (modelo 1107) que puede ir de 0 a 2500 V.

Entre el fotomultiplicador y la ventana de Pyrex de la célula de fotólisis se interpone un filtro de interferencia que posee su máxima transmisión cerca de 6328 \AA . Este filtro es de la casa Balzers (modelo B-40) y posee una anchura espectral (FWHM) de aproximadamente 100 \AA . Su misión es hacer que el fotomultiplicador reciba únicamente radiación de 6328 \AA , eliminando la posible cantidad de luz visible de otras longitudes de onda que llegue a la célula pro

cedente de la lámpara de mercurio.

La intensidad de salida del fotomultiplicador es observada y recogida en un registro gráfico de la casa IFELEC (modelo IF 4112). Este registro gráfico, con el cual se han realizado también los espectros de la lámpara de mercurio antes citados, posee un selector de velocidades de barrido y un rango de medida de tensiones de 1 mV a 5 V. Su tiempo de respuesta es menor de 0.3 s y posee una precisión del 0,1% así como una gran estabilidad y linealidad.

Mediante este registro se va a estudiar la evolución de la concentración del aerosol formado en función del tiempo de irradiación de la muestra gaseosa. En la mayor parte de los experimentos realizados, la velocidad del registro fue de 1 cm/mm y la sensibilidad, 10 mV/cm.

Debido a la intensidad de la señal generada por el fotomultiplicador al detectar la luz dispersada por el aerosol, no fue preciso amplificar la misma para su detección por el registro, siendo directa la conexión entre ambos. Todos los cables utilizados en este sistema son coaxiales para evitar interferencias en la señal debidas al ruido eléctrico.

B.7. SUSTANCIAS EMPLEADAS.

En esta parte del trabajo se han empleado sustancias de pureza elevada por razones análogas a las descritas en la parte correspondiente a fluorescencia inducida por láser. Las características de las sustancias empleadas son las siguientes:

<u>Sustancia</u>	<u>Pureza (%)</u>	<u>Casa comercial</u>
CS_2	≥ 99.9	Merck
CO_2	≥ 99.995	SEO
Ar	≥ 99.998	SEO
N_2	≥ 99.998	SEO
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	≥ 99.8	Carlo Herba
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	≥ 99.9	Carlo Herba
Cl_4C	≥ 99.9	Carlo Herba

Análogamente a como se describió en la sección A.7., las sustancias se introducen en unos recipientes tubulares de Pyrex cerrados con una llave de teflón (si son líquidas) o con una válvula de aguja (si son gaseosas), procediéndose después a su purificación por degasificaciones sucesivas. Cuando se trabaja con mezclas gaseosas, para introducir los dos gases en la célula de fotólisis a presiones conocidas se utiliza el brazo que ésta posee, siguiéndose el procedimiento usado en el caso de la célula de fluorescencia. En este caso se observa la total condensación del CS_2 en el brazo mediante el hecho de que al hacer vacío en la línea y abrir la llave de teflón que separa ésta última de la célula (una vez cerrada la llave del brazo, claro está), no se aprecia cambio en la presión de fondo existente en la línea.

B.8. FOTOLISIS EN FASE LIQUIDA.

Para los experimentos de fotólisis en fase líquida, encaminados a una caracterización de la naturaleza del aerosol formado en la fotólisis del CS_2 , se utilizó una célula de cuarzo Suprasil, apropiada para el trabajo en el ultravioleta lejano. Dicha célula es cilíndrica y tiene unas dimensiones de 2 cm de largo y 2 cm de diámetro. En ella se fotolizaron las muestras de CS_2 y las mezclas de CS_2 más otras sustancias.

Después de la fotólisis, la disolución del producto formado en la misma se filtra, y el filtrado se investiga por absorción ultravioleta-visible e infrarroja. Para ello, se utilizó un espectrofotómetro de absorción ultravioleta-visible Beckman Acta CIII, en el cual se obtuvieron los espectros de las disoluciones obtenidas, frente a un blanco constituido por el líquido sin fotolizar. En el caso de los espectros infrarrojos, éstos fueron obtenidos en un aparato Perkin-Elmer 457, depositando la disolución sobre un cristal de ClNa y dejando evaporar el disolvente. Mediante esta técnica se amplía la zona de observación al permitir este método trabajar a frecuencias menores de las que permitiría el estudio en disolución.

CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

11

A. VIDAS MEDIAS DE CS₂ PURO

11

A.1. MEDIDA DE CONSTANTES DE DESACTIVACION POR EL ESTUDIO DE VIDAS MEDIAS.

Para la obtención de constantes de velocidad de desactivación de moléculas excitadas electrónicamente se pueden utilizar varias técnicas experimentales. Una de ellas consiste en medir la intensidad de la emisión, bajo una serie de condiciones experimentales dadas, de una cierta presión del gas considerado A y después, medir dicha intensidad al añadir otro gas M que no absorba a la longitud de onda de excitación.

Consideremos el esquema general:



donde la fluorescencia de la molécula excitada A^* es desactivada por moléculas de A en el estado fundamental, así como por moléculas del gas M. I_a es la intensidad de radiación absorbida por A, k_f es la constante de velocidad de caída radiativa y k_q y k_M son las constantes de velocidad de desactivación por A y M respectivamente. Suponiendo condiciones de estado estacionario para A^* , se puede obtener la ecuación de Stern-Volmer (69):

$$I_a/I_f = 1 + (k_q/k_f)|A| + (k_M/k_f)|M| \quad (8)$$

donde I_f es la intensidad de fluorescencia observada experimentalmente.

Aunque este método puede ser bueno, posee algunas dificultades que provienen del incumplimiento de la ley de Beer. Esencialmente, la presión puede afectar las anchuras de las líneas de absorción del espectro de cualquier sustancia. Esto puede cambiar, no sólo el coeficiente efectivo de absorción (y por tanto la cantidad de energía absorbida por la muestra) sino también la intensidad de la luz que alcanza el volumen de muestra fluorescente en el interior de la célula. Estos efectos pueden conducir a errores en la medida de I_a/I_f .

Otro método muy utilizado en la actualidad gracias al desarrollo de los láseres pulsados y que evita las anteriores dificultades es el basado en la medida de vidas medias, τ , del estado excitado. Este ha sido el utilizado en este trabajo para el estudio de la desactivación colisional del CS_2 . Tras un pulso del láser de N_2 (de muy pequeña duración en comparación con las vidas medias de los estados excitados del CS_2 a 3371 Å), la velocidad de desaparición de moléculas excitadas A^* cuando la sustancia A está pura es:

$$-d|A^*|/dt = k_f|A^*| + k_q|A^*||A| \quad (9)$$

cuya integración conduce a

$$|A(t)| = |A|_0 e^{-(k_f + k_q |A|)t} \quad (10)$$

o bien

$$|A(t)| = |A|_0 e^{-t/\tau} \quad (11)$$

donde $|A(t)|$ es la concentración de moléculas A^* en un determinado tiempo t , $|A|_0$ es la concentración de moléculas para $t=0$ y τ es la denominada vida media experimental.

Por tanto, como la intensidad de emisión I_f es proporcional a $|A(t)|$, si representamos $\ln I_f$ en función del tiempo t , se obtendrá una relación lineal cuya pendiente es τ^{-1} , que es la velocidad total de desactivación de las especies A^* . Así, si se conocen los valores de τ en función de la concentración de A o de la presión de A , P_A , y mediante la relación

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_q P_A \quad (12)$$

donde τ_0 es la vida media en ausencia de colisiones ($\tau_0^{-1} = k_f$), es posible determinar el valor de k_q y τ_0 sin más que representar τ^{-1} en función de P_A .

En el caso más general del estudio de la desactivación colisional de las moléculas A^* por la presencia de otra sustancia M

en el medio, la cual no absorbe la radiación excitatriz, se obtiene:

$$-d|A^*|/dt = k_f + k_q|A^*||\dot{A}| + k_M|A^*||M| \quad (13)$$

que conduce a

$$|A(t)| = |A|_0 e^{-(k_f + k_q|A| + k_M|M|)t} \quad (14)$$

siendo $\tau^{-1} = k_f + k_q|A| + k_M|M|$, y por consiguiente, si se mantiene fija la presión de A y se estudia la evolución de τ^{-1} con la presión de M, P_M , se obtendrá una relación lineal a partir de cuya pendiente se puede conocer el valor de k_M .

A.2. OBTENCION DE LAS VIDAS MEDIAS DEL CS₂. TRATAMIENTO DE LA SEÑAL.

Una vez determinadas las mejores condiciones experimentales en cada serie de medidas (tensión del fotomultiplicador, intensidad del pulso del láser, colimación, amplificación de la señal, etc), antes del estudio de cada muestra gaseosa, se muestrea primeramente la señal obtenida cuando existe vacío (10^{-6} torr aproximadamente) en la célula de fluorescencia. Esta señal corresponde a ruido eléctrico más luz dispersada, midiéndose las intensidades de esta señal a tiempos continuamente variables (en intervalos de 168 ns) mediante la unidad de muestreo de medida.

Para cada uno de estos tiempos se recogen las cuentas de muestreo y de normalización acumuladas durante un cierto número de

pulsos del láser, suficientemente grande para después obtener una buena relación de intensidades entre la señal de emisión y este fondo medido. Generalmente con 20 pulsos se logra este propósito. Este muestreo se realiza a lo largo de toda la señal, es decir, en un intervalo de tiempos desde justo antes del comienzo del pulso del láser hasta la desaparición de la emisión del CS_2 .

Una vez hecho ésto, se procede al estudio de la muestra gaseosa deseada, realizándose un proceso análogo al de muestreo del fondo. Se recogen, pues, las intensidades de la señal emisión más fondo a los mismos tiempos en que se hizo con el fondo y se acumula la señal obtenida con el mismo número de pulsos del láser. Una vez se tienen estos valores se procede a la obtención de los valores de la intensidad de emisión en función del tiempo. Para ello se normalizan, para ambas señales (fondo y emisión más fondo) los valores del número de cuentas de medida obtenido en cada tiempo (multiplicando cada uno de ellos por el valor medio de las de normalización y dividiendo por el correspondiente a ese tiempo). Después, se restan directamente a cada tiempo los valores del fondo de los de la señal de emisión más fondo y con esto se obtiene ya, a cada tiempo, el valor de la intensidad de emisión de la muestra estudiada. Con este proceso se evitan errores en la medida debidos a fluctuaciones ocasionales en la intensidad del pulso del láser de N_2 . Con estos valores y mediante la ecuación 11, se puede obtener la vida media de los estados excitados del CS_2 .

En el caso del CS_2 excitado a 3371 Å y a baja presión, se observó que la emisión muestra un comportamiento doble exponencial

existiendo dos componentes diferentes en la misma. Este comportamiento responde a una ecuación del tipo:

$$I_f(t) = Ae^{-t/\tau_c} + Be^{-t/\tau_l} \quad (15)$$

donde A y B son dos coeficientes, y τ_c y τ_l (siendo $\tau_c < \tau_l$) son las vidas medias de los componentes de corta y larga vida respectivamente.

La vida media τ_l se obtiene directamente de la pendiente de la recta que genera el componente de vida larga en la representación semilogarítmica, en la zona de tiempos en que el de vida corta ya no existe. Para el caso del componente de vida corta (τ_c) es preciso restar los valores que resultan de la extrapolación a tiempo cero del componente de vida larga, de los correspondientes a la intensidad de emisión total (suma de ambos componentes). Al hacer ésto, se genera una recta de cuya pendiente se obtiene τ_c . Por este procedimiento se obtienen los valores de ambas vidas medias del CS_2 para las distintas muestras gaseosas estudiadas, constituidas por CS_2 puro o por CS_2 en presencia de otras sustancias, y a partir de ellos, las constantes de velocidad de desactivación colisional correspondientes.

A.3. VIDAS MEDIAS Y CONSTANTES DE VELOCIDAD DE AUTODESACTIVACION.

Se han obtenido los valores de las vidas medias del CS_2 gaseoso excitado a 3371 Å y su variación con la presión en el rango de 10^{-3} a 1 torr, así como las constantes de velocidad de autode

sactivación colisional ($\text{CS}_2^* + \text{CS}_2 \rightarrow 2\text{CS}_2$) en diferentes longitudes de onda del espectro de emisión. Estas regiones espectrales de emisión estaban centradas a 3850, 4480, 4970, 5540, 5860 y 6460 Å.

En las zonas de emisión centradas a 3850, 4480, 4970 y 5540 Å se observó un comportamiento doble exponencial en la curva de fluorescencia. En estos casos, el componente de vida larga se pudo observar en toda la región de presiones estudiada (10^{-3} -1 torr) no ocurriendo así con el componente de vida corta, que desaparece por desactivación no radiativa inducida por colisiones. Este último no era observado a presiones de CS_2 del orden de 0.2 torr y mayores.

En la figura 3.1 puede observarse una curva típica de la caída de la emisión del CS_2 en la región de 4480 Å, a una presión en que el comportamiento es doble exponencial, 0.048 torr. En la figura 3.2 puede verse la correspondiente representación semilogarítmica donde se observan los dos componentes de la emisión con vidas medias de $\tau_c = 0.77 \mu\text{s}$ y $\tau_1 = 3.15 \mu\text{s}$. En la misma región de emisión, cuando la presión es 0.73 torr, únicamente se observa el componente de larga vida, como puede verse en las figuras 3.3 y 3.4, en donde se recogen la caída de la emisión y su correspondiente representación semilogarítmica.

Cuando se estudió la emisión a 5860 Å se observó un comportamiento diferente de la misma. El componente de vida corta desaparecía a partir de una determinada presión de CS_2 , observándose la emisión desde otro estado. A presiones mayores de 0.1 torr el com

ponente de vida corta es enmascarado por otro nuevo, el cual aparece con una mayor intensidad y una vida más larga. Por otra parte, en esta zona de emisión, la desactivación del componente de vida larga inicial (el observado a presiones entre 10^{-3} y 10^{-1} torr) sigue el comportamiento de Stern-Volmer dado por la ecuación 12, pero este componente es claramente desactivado, también a presiones de unas décimas de torr, apareciendo el nuevo componente a presiones mayores.

Cuando se recoge la emisión del CS_2 en la región centrada a 6460 \AA , se observó únicamente un componente. Este componente corresponde al de vida larga observado en las anteriores zonas de emisión, el cual evoluciona con la presión según la ecuación 12. En esta región de longitudes de onda, la curva de respuesta del fotomultiplicador disminuye rápidamente, teniendo a 6460 \AA el 2% de la sensibilidad que presenta en las otras regiones, aproximadamente. En cambio, la intensidad detectada en la emisión del CS_2 era solamente (en iguales condiciones experimentales y de amplificación de la señal) levemente menor que en las demás regiones estudiadas. Esto hace pensar en la existencia de una emisión muy intensa en la región espectral del rojo, pero en este trabajo no ha sido posible su caracterización debido a la imposibilidad experimental de la obtención de la distribución espectral de la emisión del CS_2 a través de un monocromador, al ser ésta de muy débil intensidad para ello.

En la figura 3.5 se puede observar la existencia de un sólo componente en la desactivación del CS_2 , aunque la presión es baja,

cuando se detectó la emisión a 6460 Å.

La desactivación colisional del CS_2^* por moléculas en el estado fundamental, es decir, la evolución de τ_c y τ_1 con la presión de CS_2 se puede ver en las representaciones semilogarítmicas de las figuras 3.6 y 3.7 respectivamente. En estas figuras se muestran las caídas de los componentes de corta y larga vida respectivamente, a diferentes presiones de CS_2 , cuando la emisión se colectó a 5540 Å. En ellas se han hecho coincidir todos los valores de la intensidad a $t=0$ y en la figura 3.7 se ha eliminado, en los casos en que existe, el componente de vida corta, correspondiendo las líneas de trazo discontinuo a la extrapolación del componente de vida larga hasta $t=0$.

Por otra parte, cuando una misma presión de CS_2 se estudia en todas las regiones de emisión, la velocidad de desactivación va disminuyendo desde la región de mayor energía (3850 Å) hasta la de menor energía (6460 Å). Este último efecto, el cual se observa de forma análoga como es lógico, en los valores de las constantes de autodesactivación colisional obtenidas en las distintas zonas espectrales, tiene gran importancia para el mejor entendimiento de los fenómenos involucrados en la desactivación del CS_2^* . Este último punto se estudia detalladamente en el capítulo IV de este trabajo.

Las representaciones de Stern-Volmer de los valores de τ_c^{-1} y τ_1^{-1} (en unidades de μs^{-1}) en función de la presión de CS_2 (en torr) nos proporcionan las constantes de velocidad k_c y k_1 para ambos componentes (en $\mu\text{s}^{-1}\text{torr}^{-1}$) respectivamente, en las diferentes zonas de emisión.

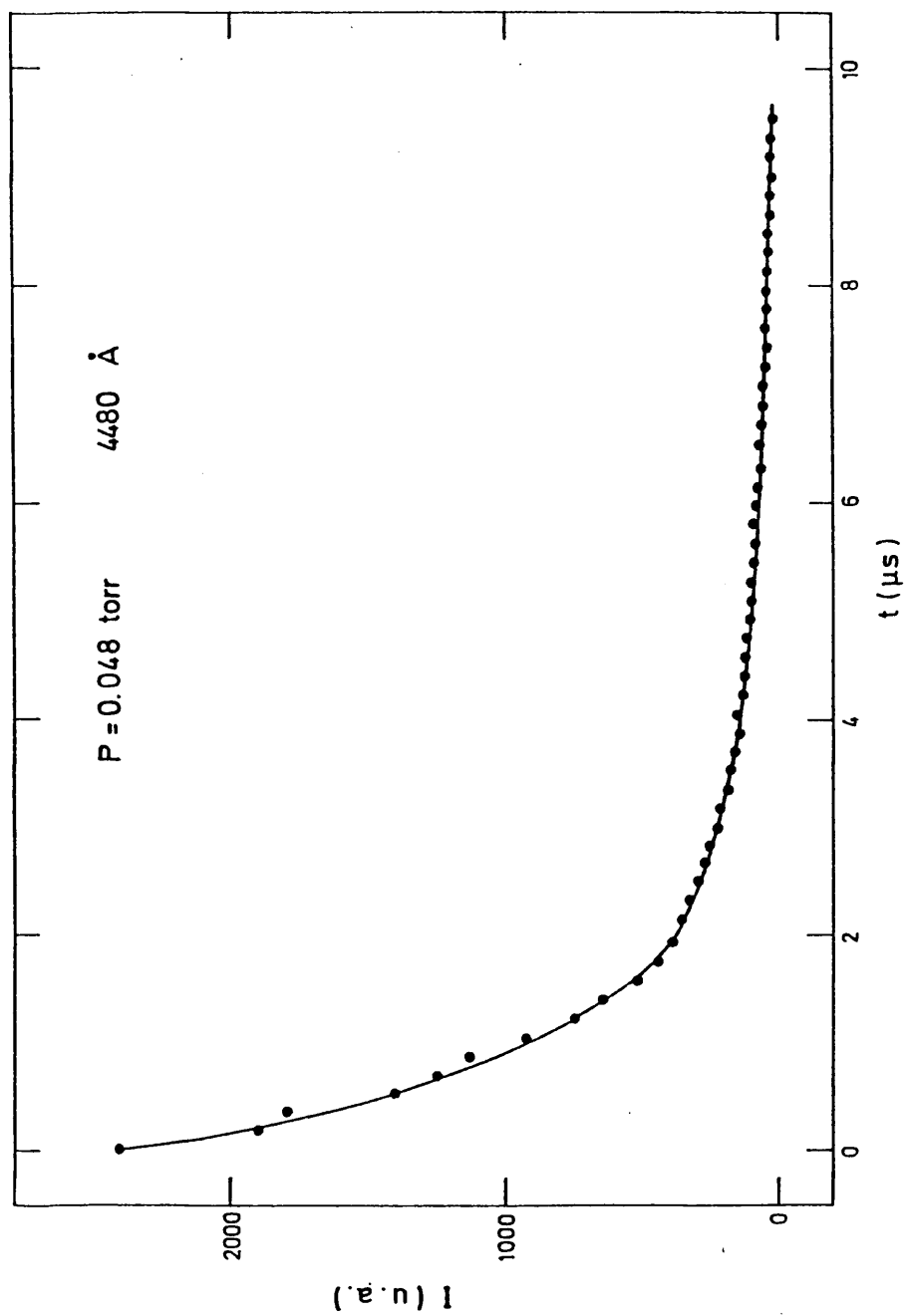


FIGURE 3.1

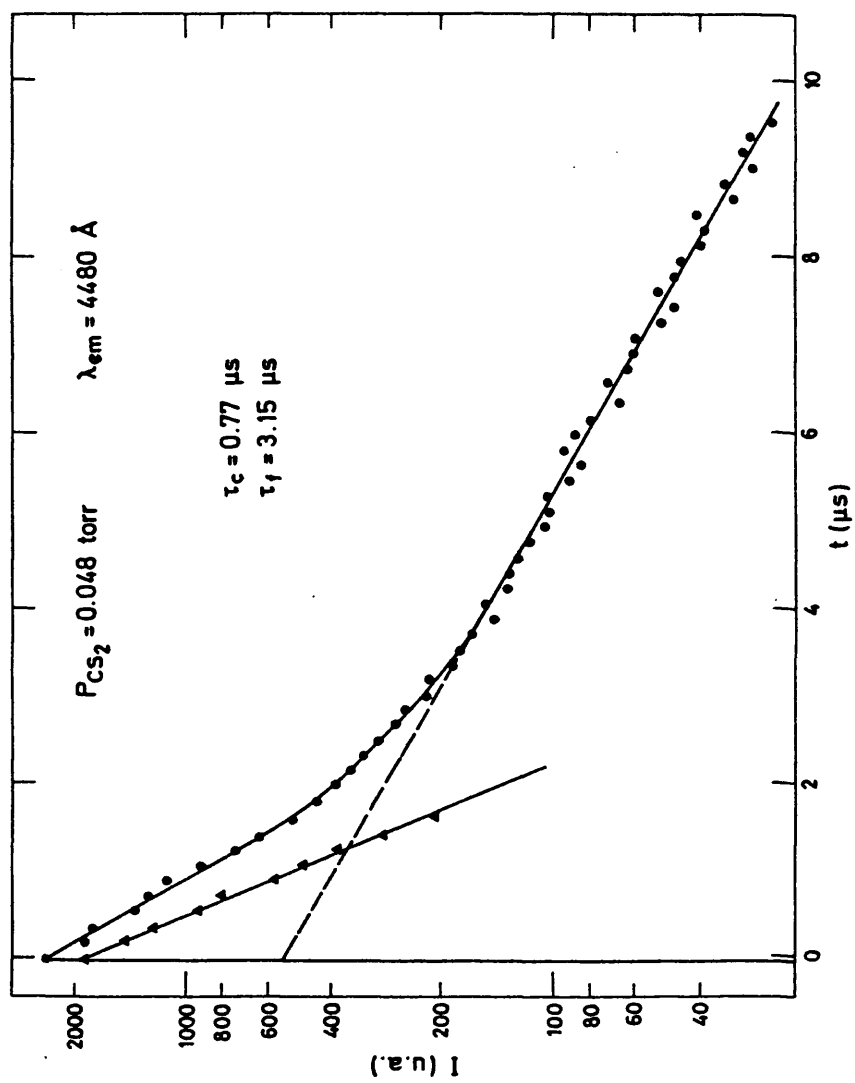


FIGURA 3.2

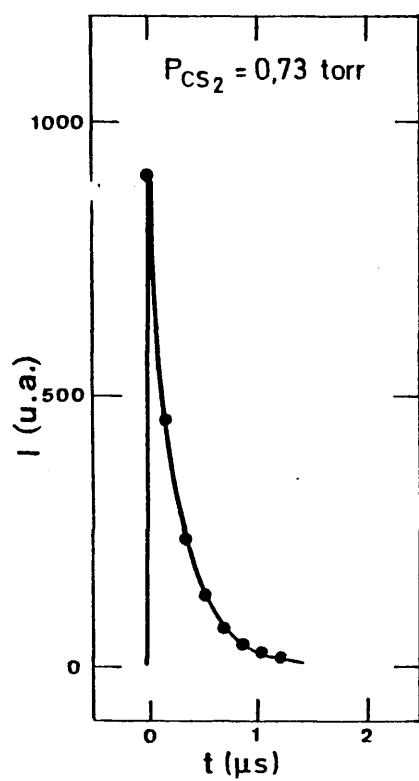


FIGURA 3.3

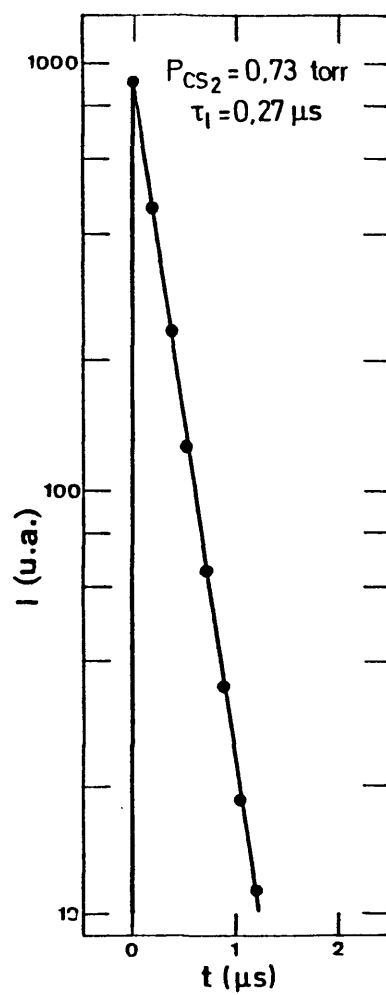


FIGURA 3.4

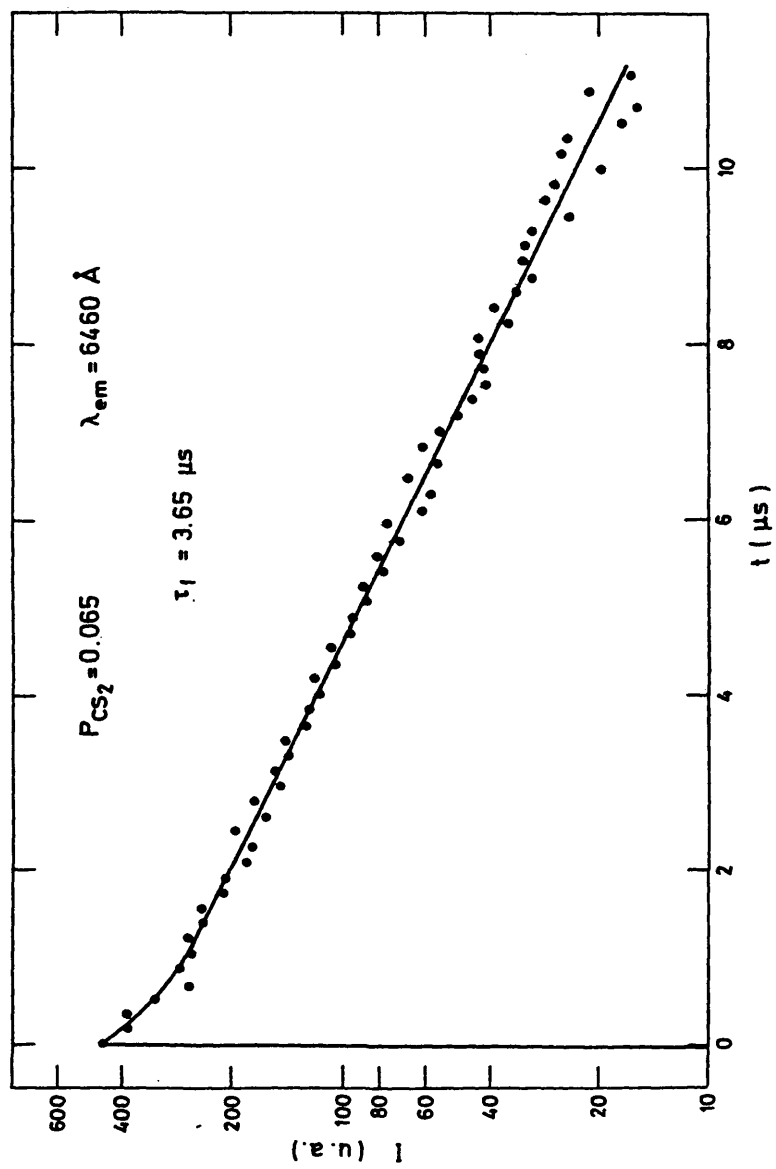


FIGURA 3.5

85

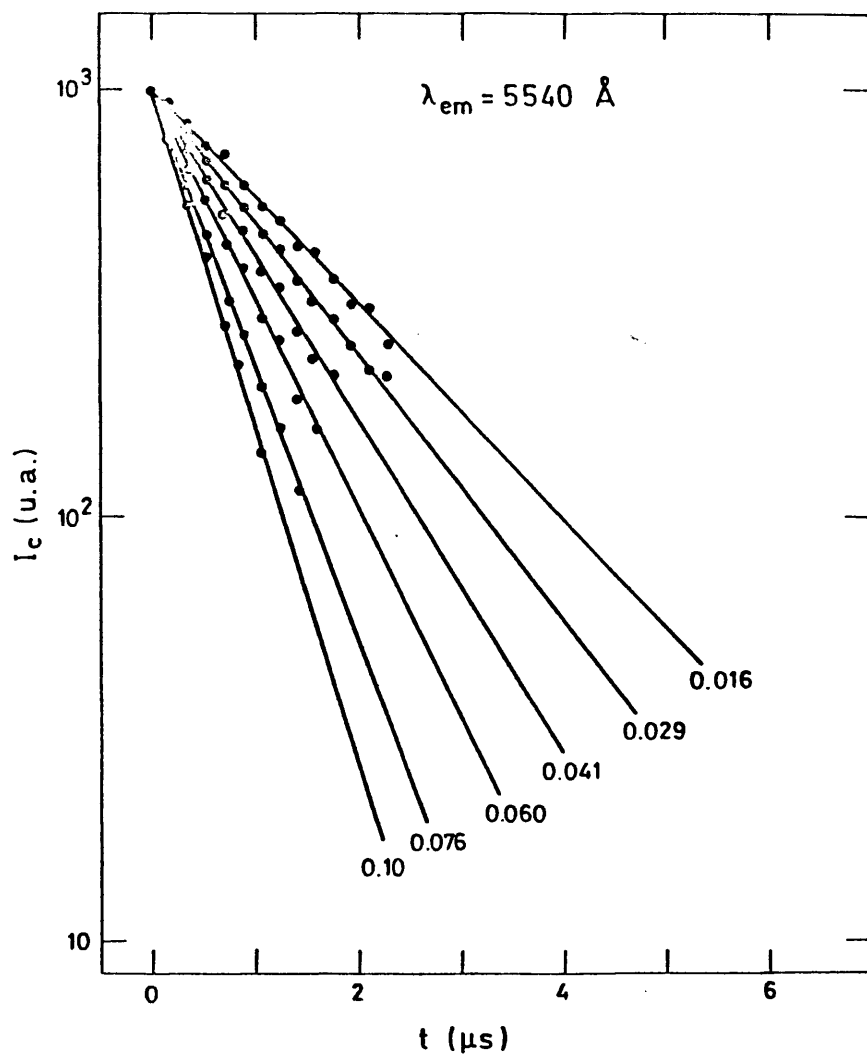


FIGURA 3.6

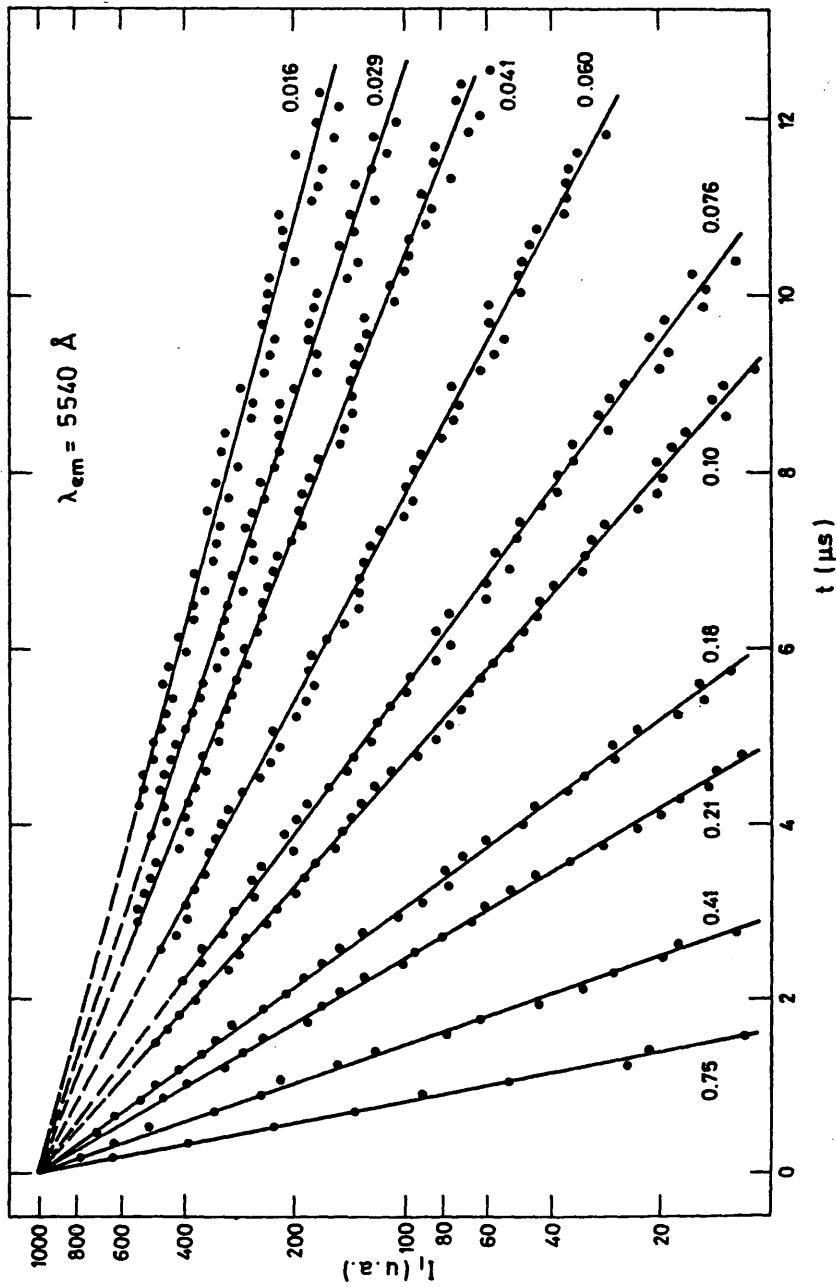


FIGURA 3.7

Los valores de las vidas medias extrapoladas a presión cero de CS_2 son los correspondientes a τ_{CO}^{-1} y τ_{10}^{-1} , es decir, a las constantes de velocidad de desactivación de ambos componentes en ausencia de colisiones. τ_{CO} y τ_{10} son las vidas medias radiativas de los estados que originan dichos componentes. Así, en las figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 se pueden observar estas representaciones en el rango de presiones de 10^{-3} a 1 torr para el componente de vida larga, cuando la longitud de onda de emisión es 3850, 4480, 5540 y 6460 Å respectivamente. Se comprueba en ellas el cumplimiento de la ecuación 12 en este rango de presiones. Para tener la seguridad de la existencia de linealidad en la zona de más bajas presiones estudiada y poder conocer con la mayor precisión posible el valor de τ_{10} , se han realizado numerosas medidas en la zona de presiones de 10^{-3} a 10^{-1} torr. Representaciones de Stern-Volmer en esta zona, recogiendo la emisión a 4480, 4970, 5540 y 5860 Å se muestran en las figuras 3.12 y 3.13, para el caso del componente de vida larga.

A 5860 Å, los dos componentes de larga vida observados poseen constantes de desactivación, k_1 , prácticamente iguales dentro del error experimental. La correlación entre las vidas medias del estado naciente (presión ≥ 0.2 torr) y del inicialmente observado a presiones inferiores, se observa en la figura 3.14. La variación de τ_1^{-1} con la presión para el estado inicial se ha mostrado en la figura 3.13.

Para el componente de corta vida, que solamente existe a presiones inferiores a 0.15 torr aproximadamente, como ya se ha

mencionado, las correspondientes representaciones de Stern-Volmer cuando se recoge la emisión a 3850, 4480, 4970 y 5540 Å, se pueden observar en las figuras 3.15 y 3.16. Cuando la emisión se recoge en la zona de 5860 Å, se observa un comportamiento anómalo del componente de vida corta en cuanto a su variación con la presión de CS₂. En este caso, la vida media presenta un valor independiente de la presión en este rango de las mismas. Por tanto, no se cumple en este caso la ecuación 12. En la figura 3.17 se puede observar la constancia de τ_c en esta zona de la emisión.

En la tabla 2 se muestran los valores de las constantes de desactivación colisional k_c y k_1 obtenidas en las diferentes zonas de emisión, tanto en unidades de $\mu s^{-1} \text{ torr}^{-1}$ como en las de $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este último tipo de unidades es el más utilizado en fotoquímica y su cálculo se describe en las llamadas de esta tabla. También, se tabulan en ella los valores de las secciones eficaces de desactivación correspondientes, σ_c y σ_1 , así como los de las vidas medias radiativas τ_{co} y τ_{10} para dichas zonas de emisión. Como se puede observar, los valores de τ_{co} y τ_{10} son iguales a todas las longitudes de onda, tanto para el componente de corta como para el de vida larga (a excepción del de corta vida en el caso de 5860 Å).

La existencia de dos componentes bien diferenciados en la emisión, con valores bien distintos de la vida media radiativa y de la constante de desactivación colisional indica que la emisión se lleva a cabo desde dos estados electrónicos diferentes del CS₂. Por otra parte, la dependencia de la constante de desactivación

colisional con la longitud de onda de emisión sugiere que ésta no proviene de un único nivel vibracional del estado electrónico excitado. Así, los fenómenos observados en la región de 5860 Å se pueden relacionar y atribuir a procesos de transferencia y relajación existentes entre diferentes estados de esta molécula. Estos procesos serán discutidos ampliamente en el capítulo IV.

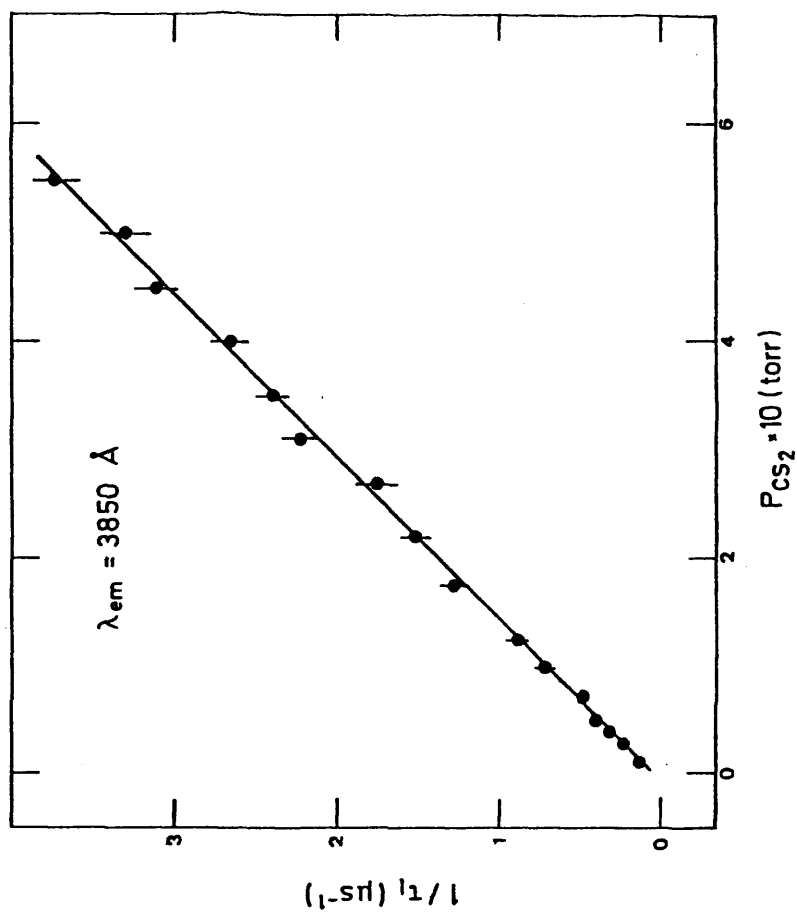
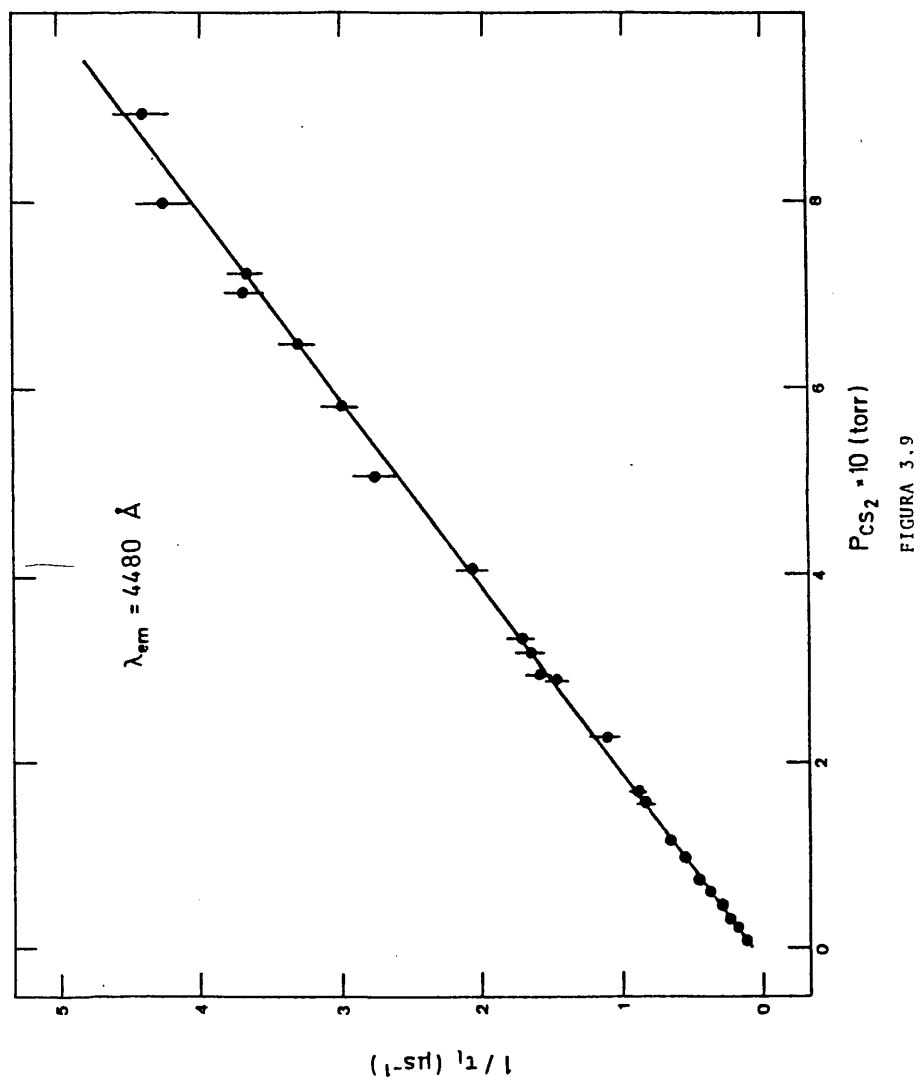


FIGURA 3.8



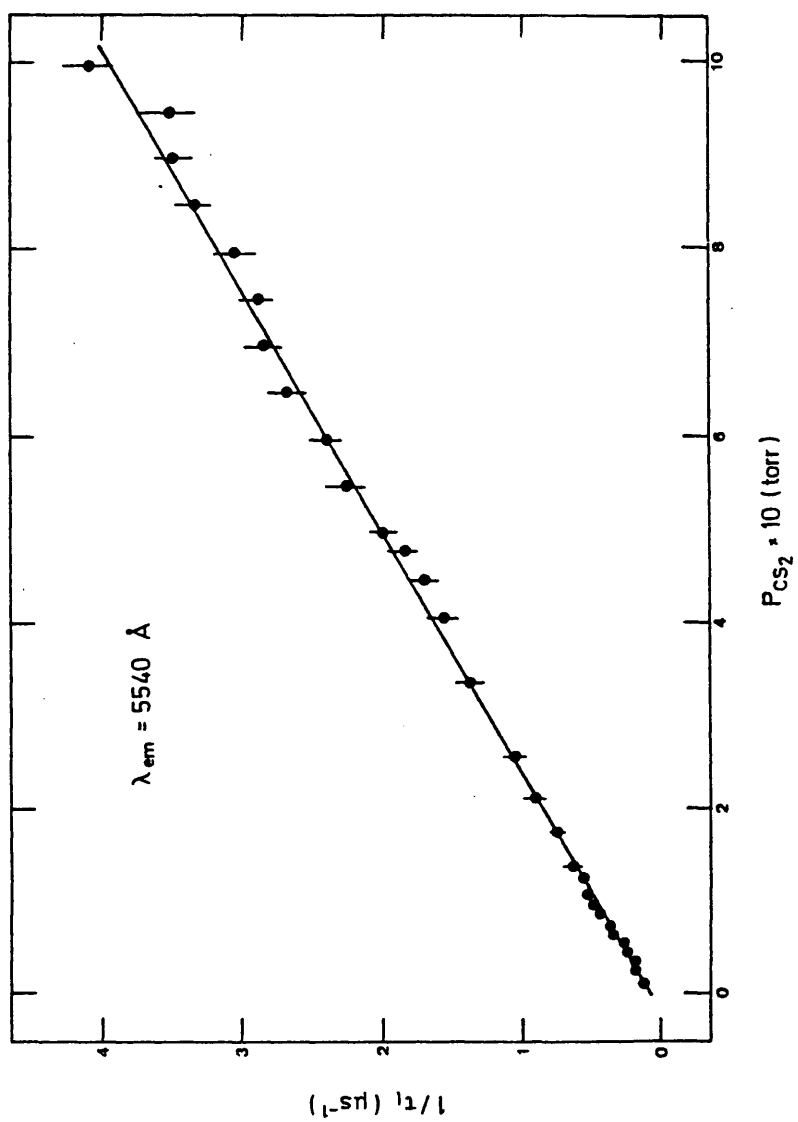


FIGURA 3.10

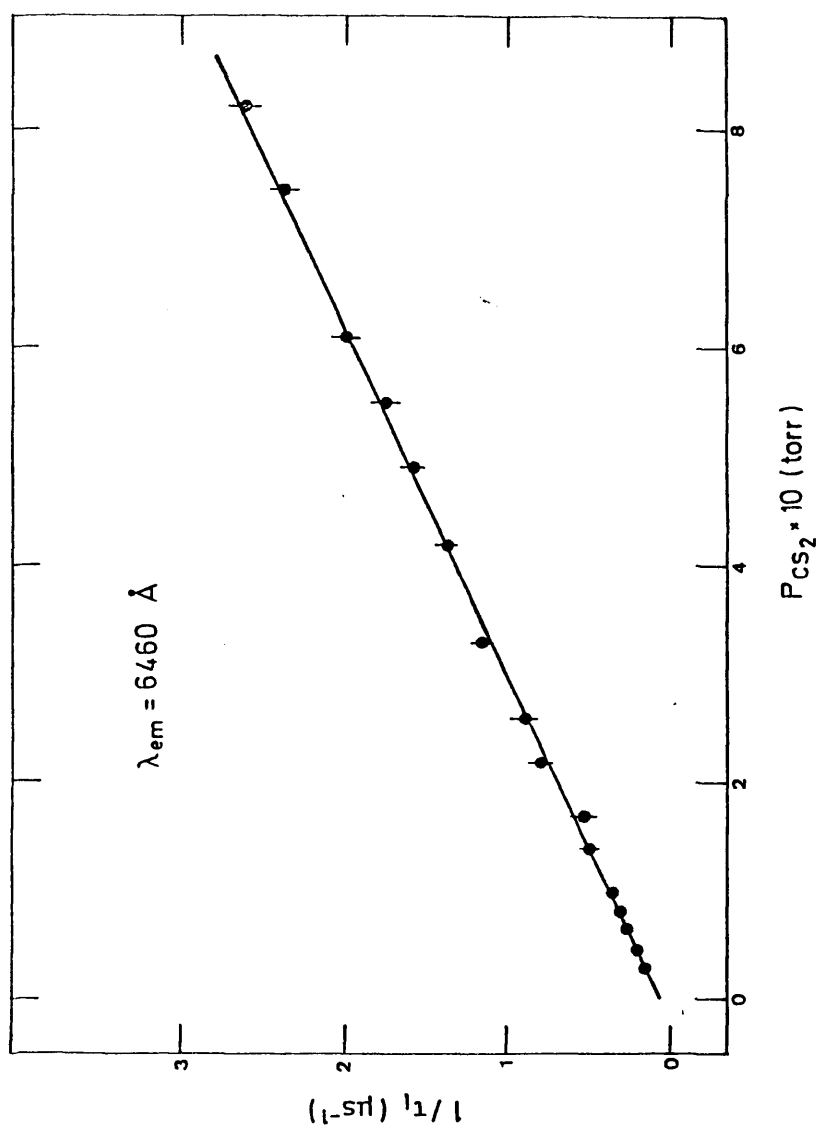


FIGURA 3.11

94

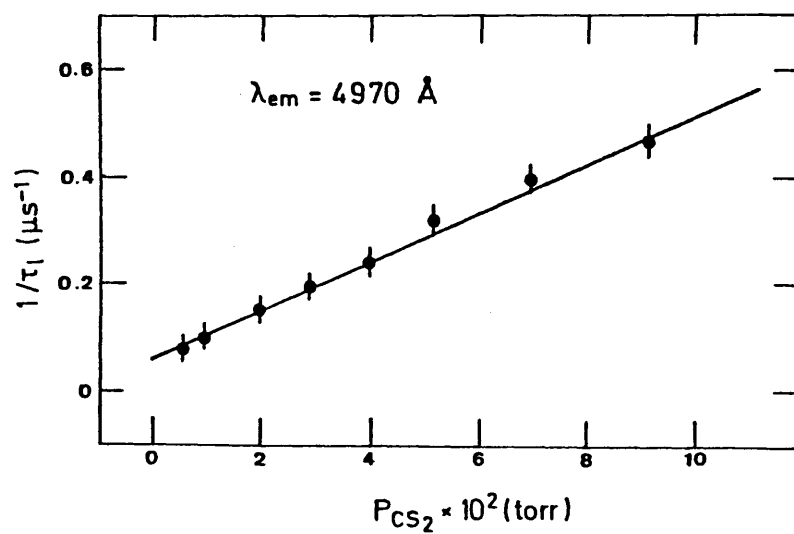
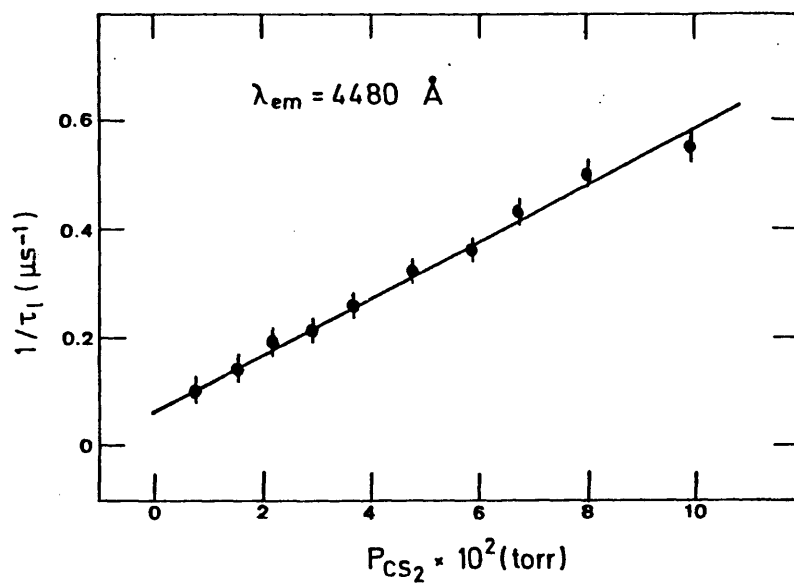


FIGURA 3.12

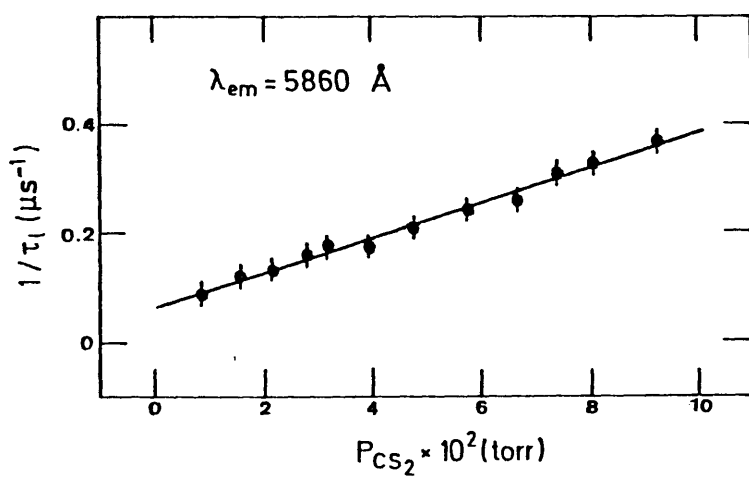
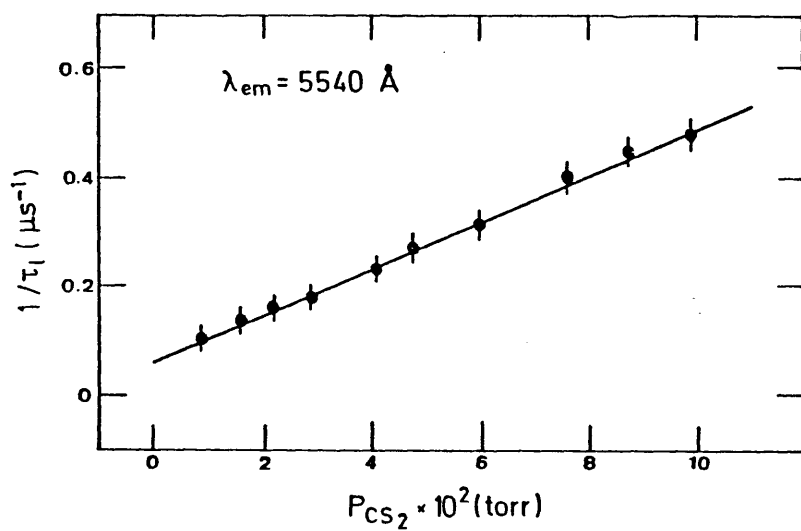


FIGURA 3.13

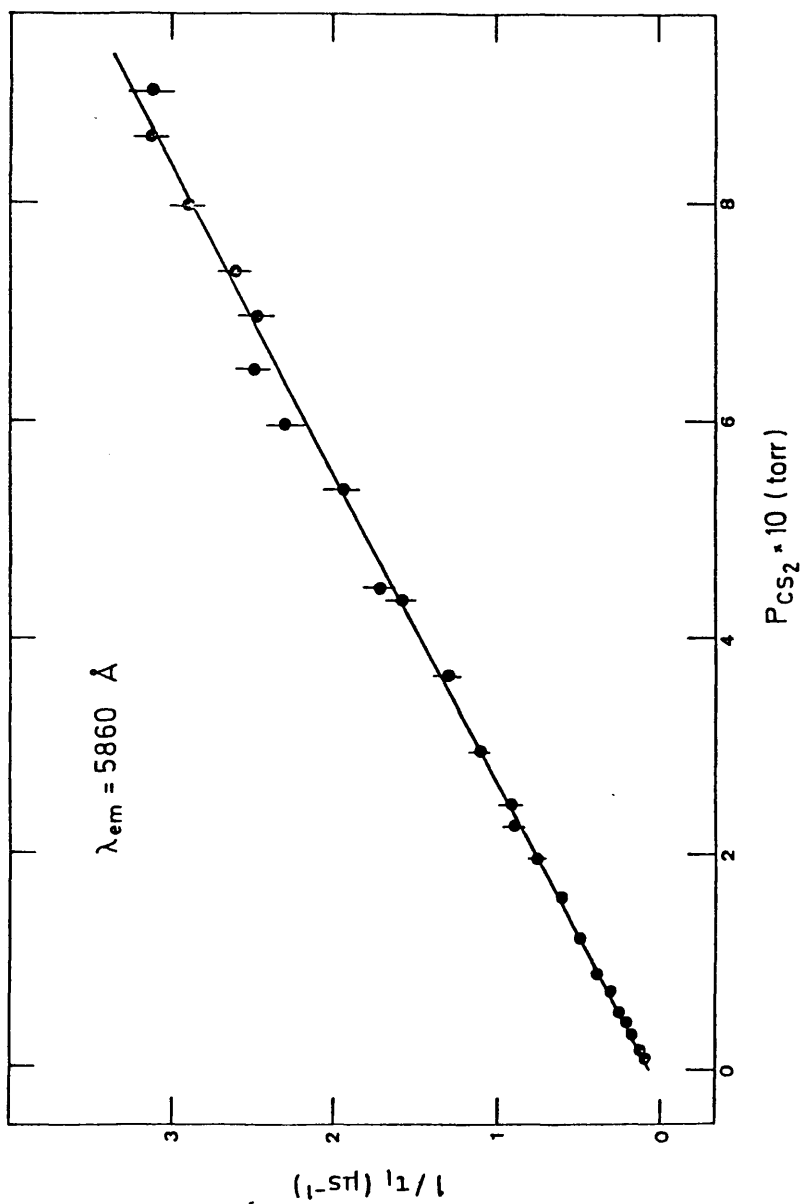


FIGURA 3.14

97

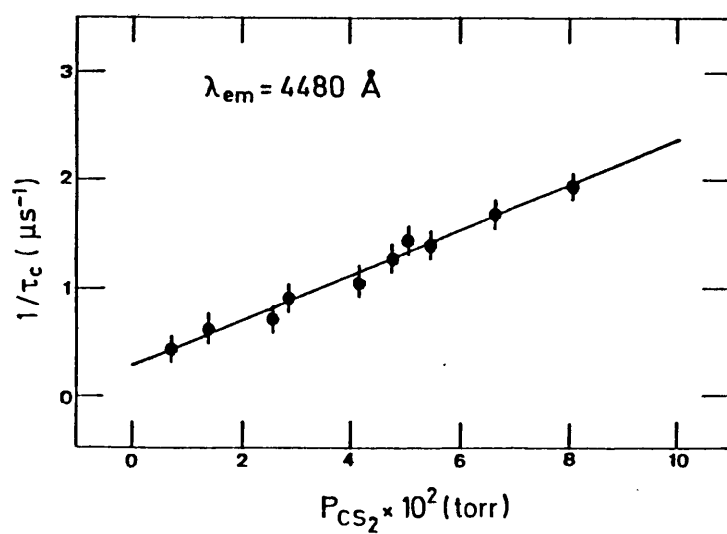
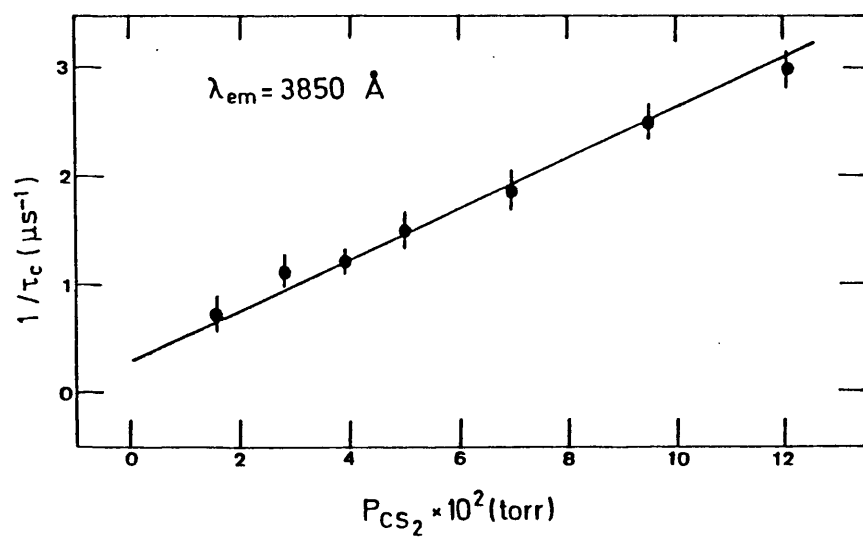


FIGURA 3.15

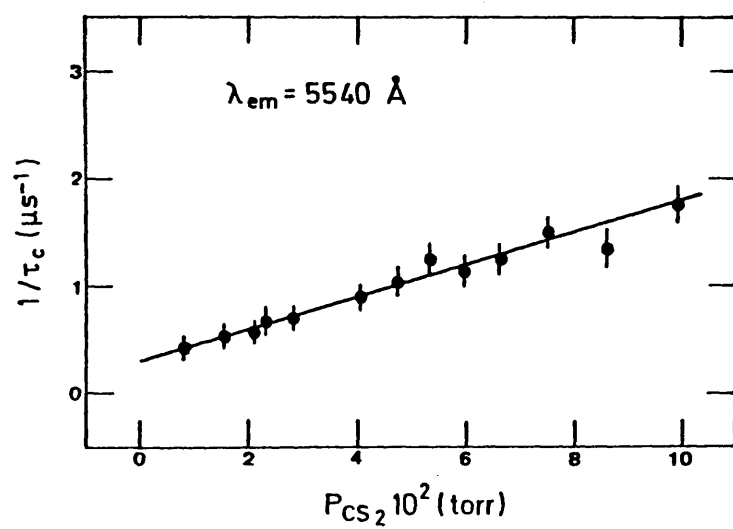
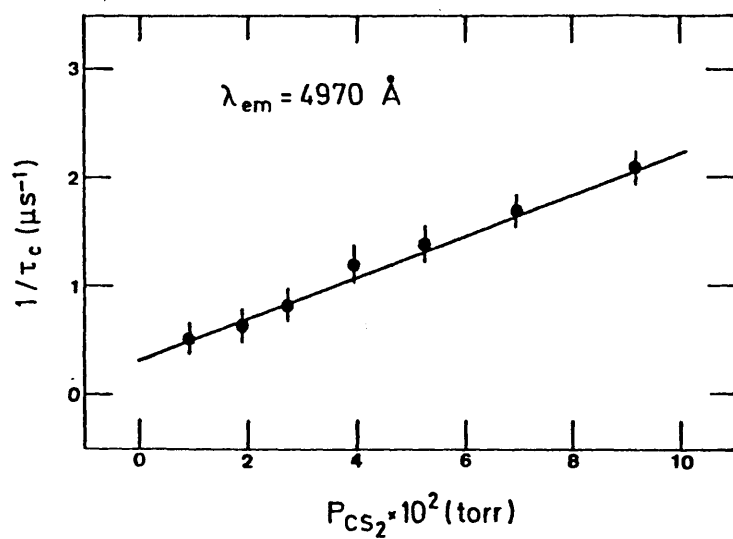


FIGURA 3.16

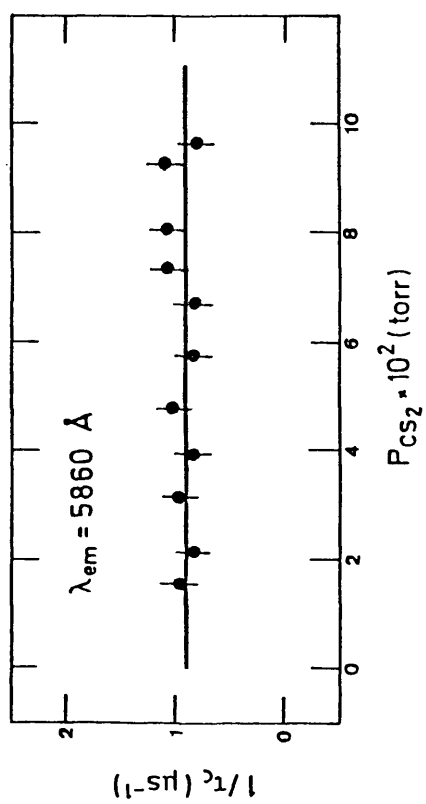


FIGURA 3.17

TABLA 2. Constantes de velocidad de autodesactivación, secciones eficaces y vidas medias naturales del CS_2^* a 3371 Å.

λ_{em} (Å)	Constantes de velocidad				Sección eficaz ^b		Vida media natural ^d	
	$(10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})^a$		$(\mu\text{s}^{-1} \text{ torr}^{-1})$		(Å^2)		(μs)	
	k_1	k_c	k_1^c	k_c	σ_1	σ_c	τ_{10}	τ_{co}
3850	2.02	7.14	6.5	23	49	175	16.6	3.3
4480	1.60	5.50	5.0	18	39	135	16.7	3.3
4970	1.40	5.81	4.5	18.7	34	142	16.7	3.3
5540	1.27	4.50	4.1	14.7	31	110	16.7	3.3
5860	1.05	0	3.4	0	25	0	16.7	^e -
6460	0.99	^f -	3.2	-	24	-	16.6	-

^a $k_q (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}) = \frac{k_q (\mu\text{s}^{-1} \text{ torr}^{-1})}{3.22 \times 10^{-10}}$, para $T=300 \text{ K}$.

^b Los valores de la sección eficaz se han calculado a partir de la equivalencia $\sigma (\text{cm}^2) = k_q (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}) / (8kTN_A/\pi\mu)^{1/2} (\text{cms}^{-1})$, en donde k es la constante de Boltzmann, $T=300 \text{ K}$, N_A es el número de Avogadro y μ es

la masa reducida del par de colisión.

- c Para el componente de larga vida, los valores de k_1 observados en la zona de 10^{-2} -0.1 torr son iguales a los de la zona total de presiones. Los valores da dos en esta tabla corresponden a la zona total.
- d Las vidas medias naturales son los valores hallados extrapolando a presión cero las representaciones de Stern-Volmer.
- e A 5860 Å no se observa variación de τ_c con la pre sión de CS₂.
- f A 6460Å no existe el componente de vida corta.

162

B. VIDAS MEDIAS DE CS_2 EN PRESENCIA DE OTRAS SUSTANCIAS.

B.1. VIDAS MEDIAS EN PRESENCIA DE SUSTANCIAS.

Como se vió en el apartado A.1 de este capítulo, se pueden obtener por fluorescencia inducida por láser las constantes de velocidad de desactivación colisional k_M de los estados excitados del CS_2 por otras moléculas, mediante la ecuación:

$$\tau^{-1} = k_f + k_q P_{CS_2} + k_M P_M \quad (16)$$

en donde τ es la vida media obtenida experimentalmente y k_M es la constante de velocidad del proceso $CS_2^* + M \rightarrow CS_2 + M$. Las vidas medias τ se obtienen mediante la ecuación 11 de forma análoga a como se hace en el caso del CS_2 puro. Según la ecuación 16, para una presión fija de CS_2 , si se van variando las presiones de la sustancia M y obteniendo las vidas medias de cada una de las mezclas, se puede obtener una línea recta (Stern-Volmer) de pendiente k_M y ordenada en el origen $k_f + k_q P_{CS_2}$. Este último valor corresponde a la vida media del CS_2 puro a esa presión.

Para ello, una vez introducida la mezcla a estudiar en la célula, se procede de forma análoga al caso del CS_2 puro, a la obtención de la intensidad de emisión en función del tiempo. Esta señal es analizada y el valor de τ se obtiene de la representación semilogarítmica correspondiente.

Así, se obtienen los valores de k_M para la desactivación colisional de los dos componentes observados en la emisión del CS_2 .

De esta forma se ha estudiado la evolución de las vidas medias de los componentes de vida corta y larga del CS_2 en presencia de varias sustancias, en función de la presión de las mismas, para una presión fija de CS_2 .

En la mayor parte de los estudios realizados la presión de CS_2 fue de 0.01 torr y la de las sustancias desactivadoras ha variado entre 10^{-2} y 1 torr aproximadamente. La emisión del CS_2 se ha estudiado en dos regiones espectrales diferentes, 4480 Å y 5860 Å. La primera de ellas presentó un comportamiento doble exponencial en cuanto a la caída se refiere, como ya hemos visto, en tanto que la segunda tiene características peculiares en la emisión.

Como sustancias desactivadoras del CS_2 excitado se han utilizado las siguientes: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, CH_3CN , O_2 , CO_2 , NO y Cl_4C . Ninguna de estas sustancias absorbe radiación a 3371 Å, condición indispensable para estos estudios de desactivación colisional. Por otra parte, las características moleculares de las mismas en cuanto a masa molecular, momento dipolar, etc., son bastante diferentes entre ellas con lo cual se puede discutir la relación existente entre dichas características y la capacidad de desactivación de estas sustancias. Esta última viene caracterizada por el valor de la sección eficaz de desactivación σ_M de cada sustancia, parámetro que es obtenido a partir de los valores de k_M .

Para todas las sustancias las presiones máximas han sido aquellas para las cuales la relación señal/ruido es lo suficientemente buena como para obtener valores fiables de τ .

B.2. ESTUDIO DE LA ZONA DE EMISION CENTRADA A 4480 Å.

Se han obtenido las vidas medias del CS_2 a una presión de 0.01 torr en función de la sustancia M, para todas las sustancias antes mencionadas, cuando la longitud de onda de emisión está centrada a 4480 Å.

Al igual que en los estudios de CS_2 puro, las vidas medias de los dos componentes que aparecen cuando la emisión se recoge a esta longitud de onda, van acortándose al aumentar la presión de la sustancia M.

Cuando M es CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Cl_4C , CO_2 o NO , el comportamiento de los componentes de corta y larga vida es análogo, observándose una evolución de acuerdo con el mecanismo de Stern-Volmer en el rango de las presiones estudiadas. En todos los casos, el componente de vida corta desaparece a presiones del orden de la décima de torr o menor, evolucionando normalmente el de larga vida. La presión a la cual deja de observarse el componente de vida corta depende de la capacidad de desactivación de cada sustancia, siendo lógicamente menor cuanto mayor sea dicha capacidad.

En el caso de que la sustancia desactivadora sea O_2 , CH_3CN o $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, el comportamiento es, en ciertos aspectos, diferente. En estos casos, el componente de vida corta varía con la presión de M como es de esperar, pero en el caso del componente lento no se cumple la cinética de Stern-Volmer (ecuación 16) en toda la región de presiones estudiada. Así, la dependencia lineal de τ^{-1} con la presión de estas sustancias sólo se cumple a bajas presio

nes, observándose a partir de una determinada presión de cada una de estas tres sustancias una curvatura en la dependencia con P_M . Esto significa que la vida media τ_1 del CS_2^* no disminuye con P_M en la magnitud prevista por la cinética de Stern-Volmer, sino que la disminución es menor. Este fenómeno ha sido observado también en el caso de algunas otras moléculas excitadas y es discutido en el próximo capítulo.

En la figura 3.18 se pueden observar las representaciones de τ_1^{-1} en función de P_M para los casos $M = O_2$, CH_3CN y $C_2H_5NO_2$, recogiendo la emisión a 4480 \AA y siendo la presión de CS_2 de 0.01 torr. Por otra parte, en las figuras 3.19 y 3.20 se muestran las representaciones para el componente de vida corta en el caso de todas las sustancias estudiadas.

En la figura 3.21 se representa la evolución del componente de larga vida en el caso de las sustancias que no presentan saturación del Stern-Volmer. En ellas la presión de CS_2 ha sido también de 0.01 torr.

Para el caso del CH_3CN se han obtenido también los valores de τ_1 en función de la presión de esta sustancia, cuando la presión de CS_2 es 0.30 torr. En este caso, también se observó una saturación (curvatura) de τ_1 , como se puede ver en la figura 3.22.

Las constantes de velocidad k_1 determinadas en los casos en que la presión de CS_2 es de 0.01 y 0.30 torr, obtenidas a partir de la zona lineal de las representaciones en función de la presión de CH_3CN , tienen el mismo valor, el cual se tabula en la tabla 3. En el caso de 0.30 torr de CS_2 se precisa una menor pre

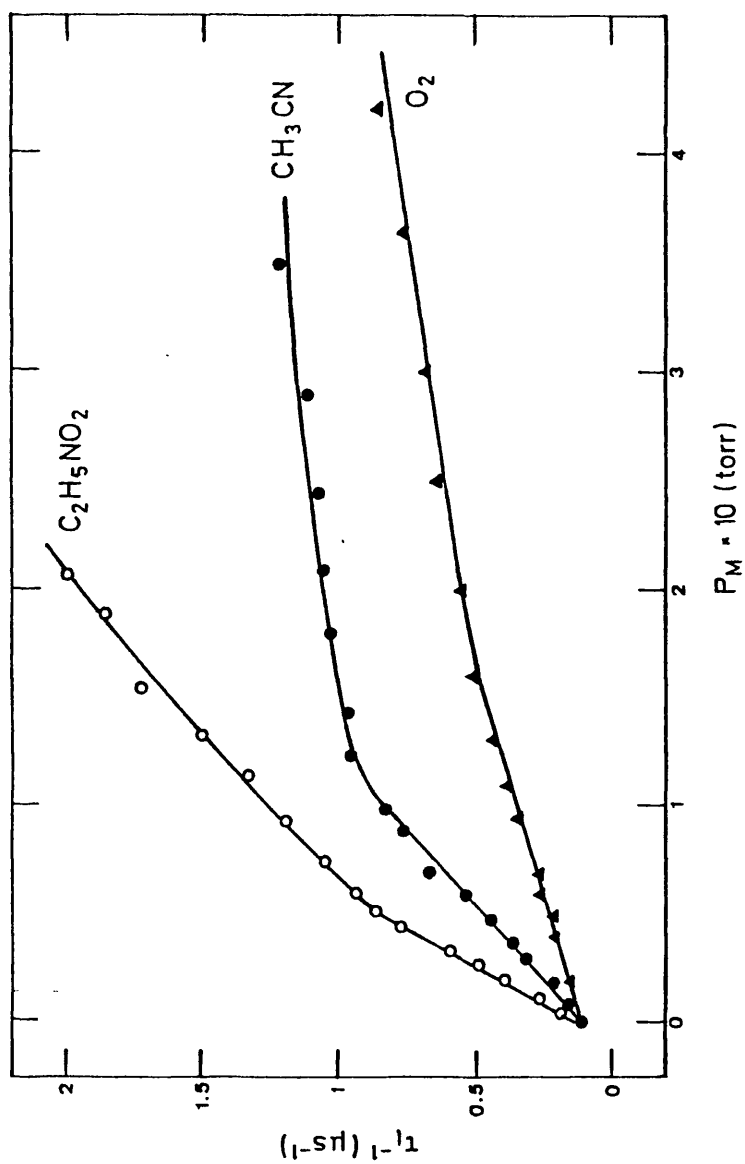


FIGURA 3.18

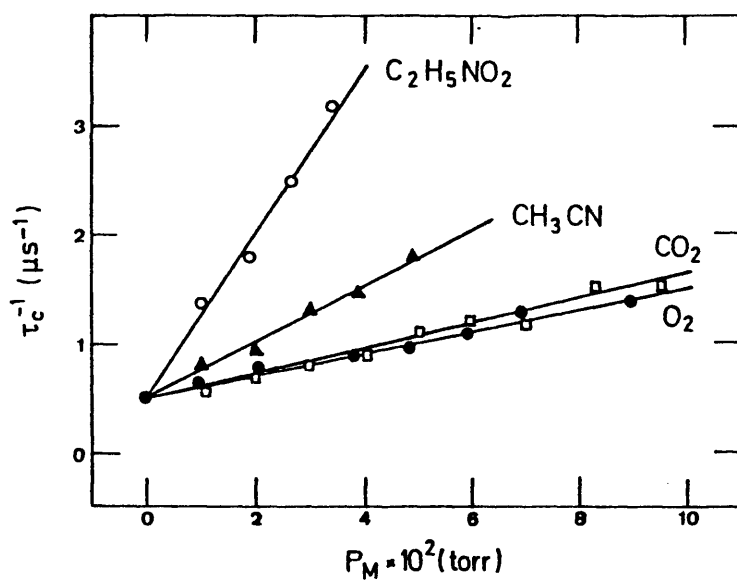


FIGURA 3.19

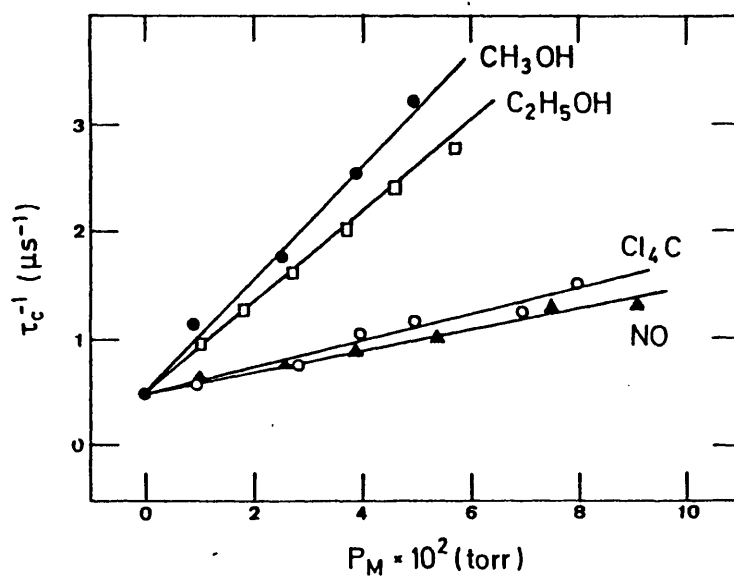


FIGURA 3.20

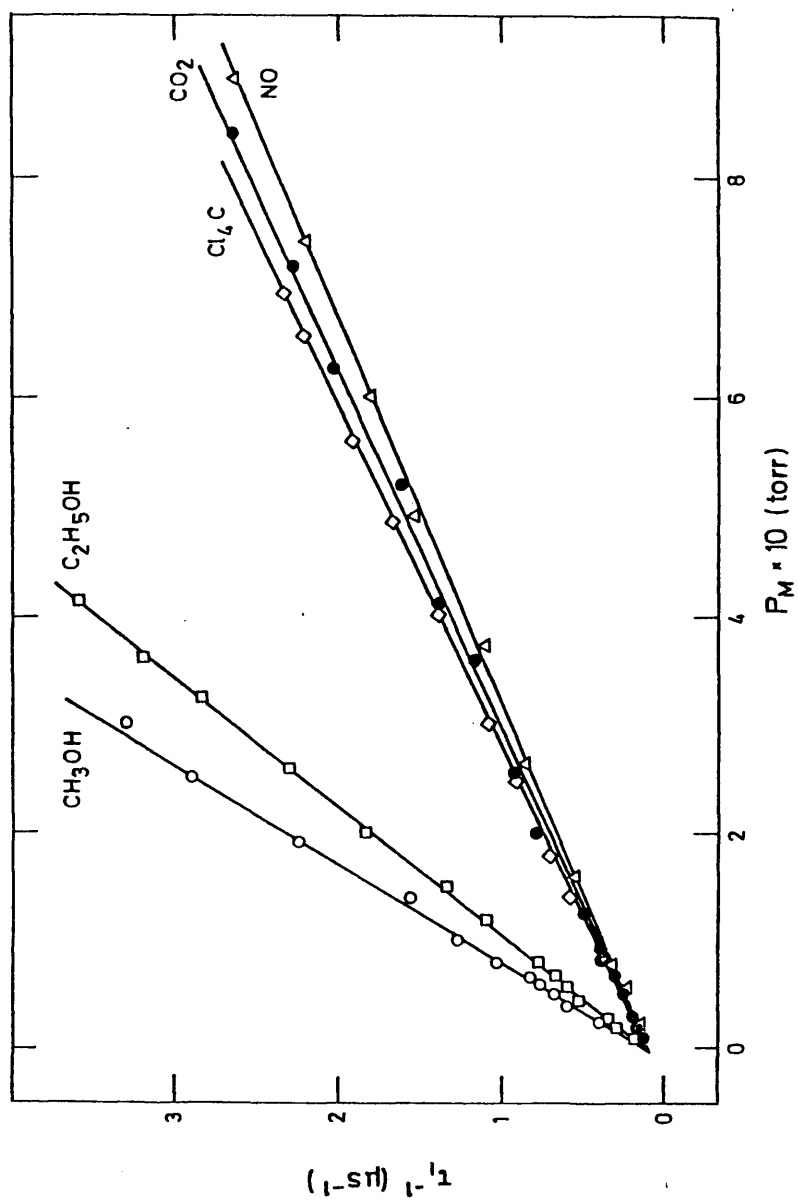


FIGURE 3.21

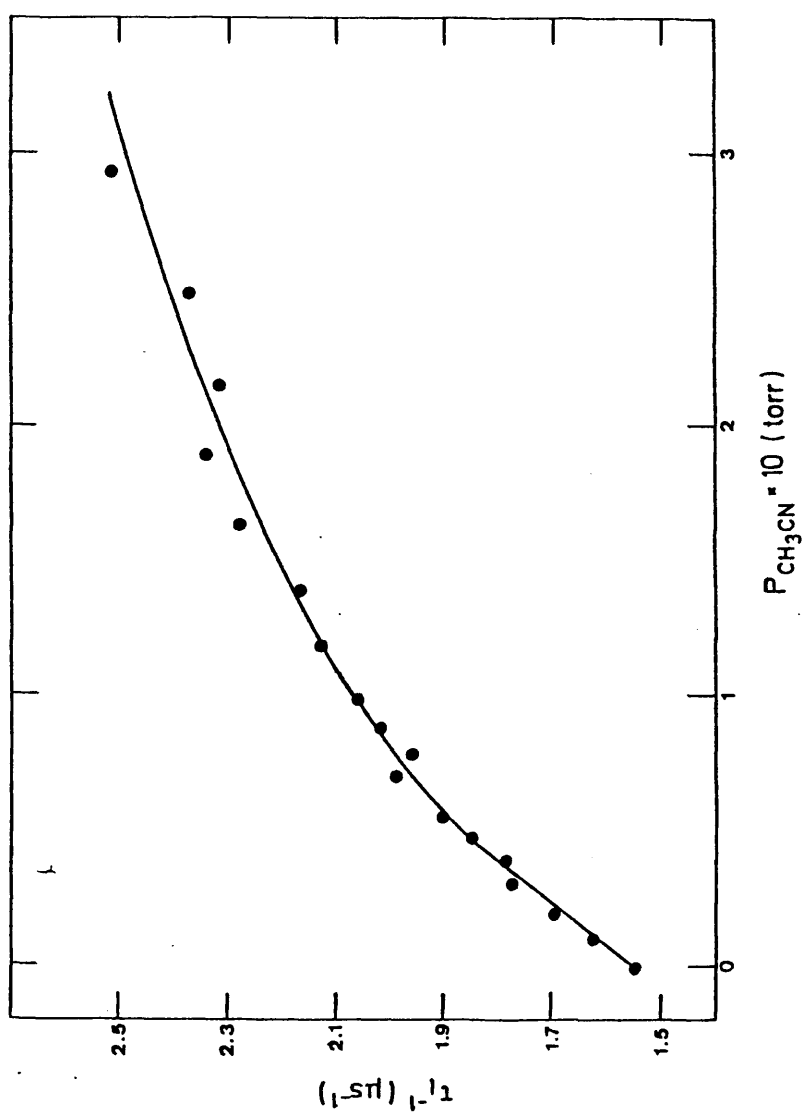


FIGURA 3.22

si3n de CH_3CN para alcanzar la saturaci3n, que cuando la presi3n de CS_2 es 0.01 torr.

En la tabla 3 se listan los valores de las constantes k_c y k_1 obtenidas en la regi3n de 4480 Å, as3 como los valores de las secciones eficaces σ_c y σ_1 obtenidas para todas las sustancias con consideradas. Estos valores son comentados y analizados en el cap3tulo IV de esta memoria, donde se relacionan adem3s con las propiedades de las mol3culas desactivadoras, estableci3ndose el tipo de interacci3n molecular que interviene en la desactivaci3n colisi3n. Tambien, se discute la saturaci3n de τ_1 que aparece en el caso de determinadas mol3culas, fen3meno relacionado con la naturaleza de las mismas, as3 como con la de los estados del CS_2 desde los cuales se produce la emisi3n.

B.3. ESTUDIO DE LA ZONA DE EMISION CENTRADA A 5860 Å.

Se estudi3 la capacidad desactivadora de las sustancias anteriormente mencionadas, cuando la emisi3n del CS_2 est3 centrada a 5860 Å y se han comparado los valores de k_c y k_1 obtenidos, con los determinados a 4480 Å. Asimismo, se ha investigado el fen3meno de la saturaci3n de la vida del componente lento en esta regi3n del espectro de emisi3n.

La presi3n de CS_2 ha sido de 0.01 torr en todos los casos y el comportamiento observado es an3logo en la mayor parte de los casos al que se observ3 a 4480 Å.

En las figuras 3.23, 3.24, 3.25 y 3.26 se muestran las repre



sentaciones de Stern-Volmer, obtenidas para ambos componentes y para las sustancias, a partir de los valores experimentales de τ_1 y τ_c determinados en esta zona. Como se observa en las figuras 3.25 y 3.26, para una presión de 0.01 torr de CS_2 y en el rango de presiones estudiado, no se manifiesta la curvatura observada a 4480 Å en los casos de CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Cuando se utiliza O_2 como sustancia desactivadora, sí se observa en cambio la saturación, al igual que en la anterior región de emisión, como se puede ver en la figura 3.27.

También, se han obtenido los valores de las vidas medias τ_1 en presencia de CH_3CN para las presiones de 0.125 y 0.30 torr de CS_2 . Para estos casos (figura 3.28), se observa la saturación que no apareció a 0.01 torr de CS_2 , lo cual sugiere claramente la naturaleza colisional de este fenómeno. En los tres casos se obtuvo el mismo valor de la constante de velocidad k_1 . También, en estos casos, la presión de CH_3CN a la cual comienza la curvatura es menor cuanto mayor es la presión de CS_2 . Estos resultados indican que para 0.01 torr de CS_2 , la saturación debe ocurrir a presiones más elevadas de CH_3CN , pero ello no se puede observar debido a que a dichas presiones la intensidad de la emisión es demasiado pequeña y no se puede detectar.

Recientemente, Freed (70) ha desarrollado una teoría en base a la cual se puede explicar este fenómeno y que se discute en el capítulo IV.

Por otra parte, en el caso del CO_2 , se han estudiado dos presiones distintas de CS_2 , 0.01 y 0.30 torr, siendo la constante

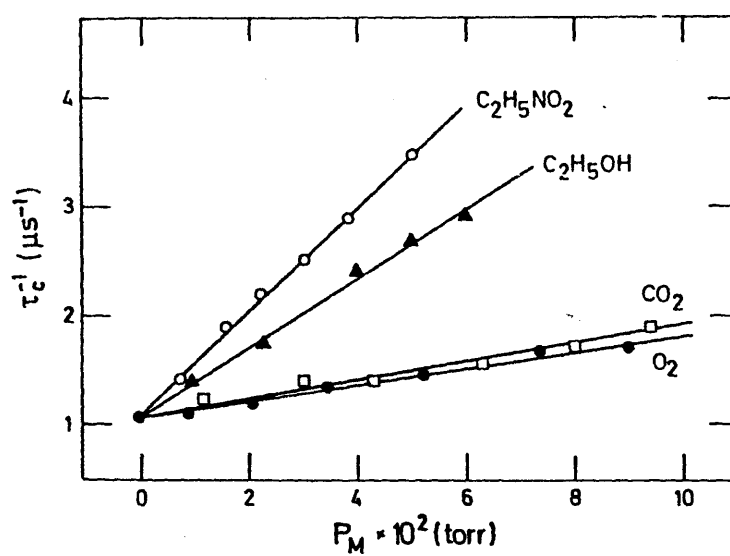


FIGURA 3.23

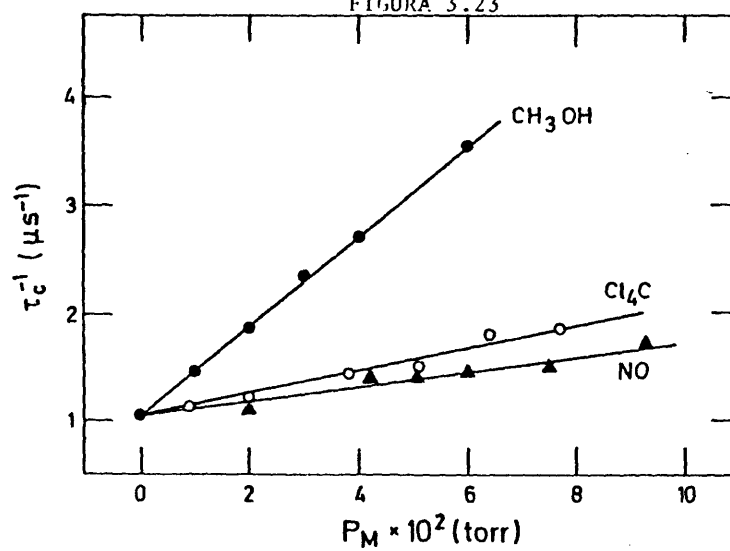


FIGURA 3.24

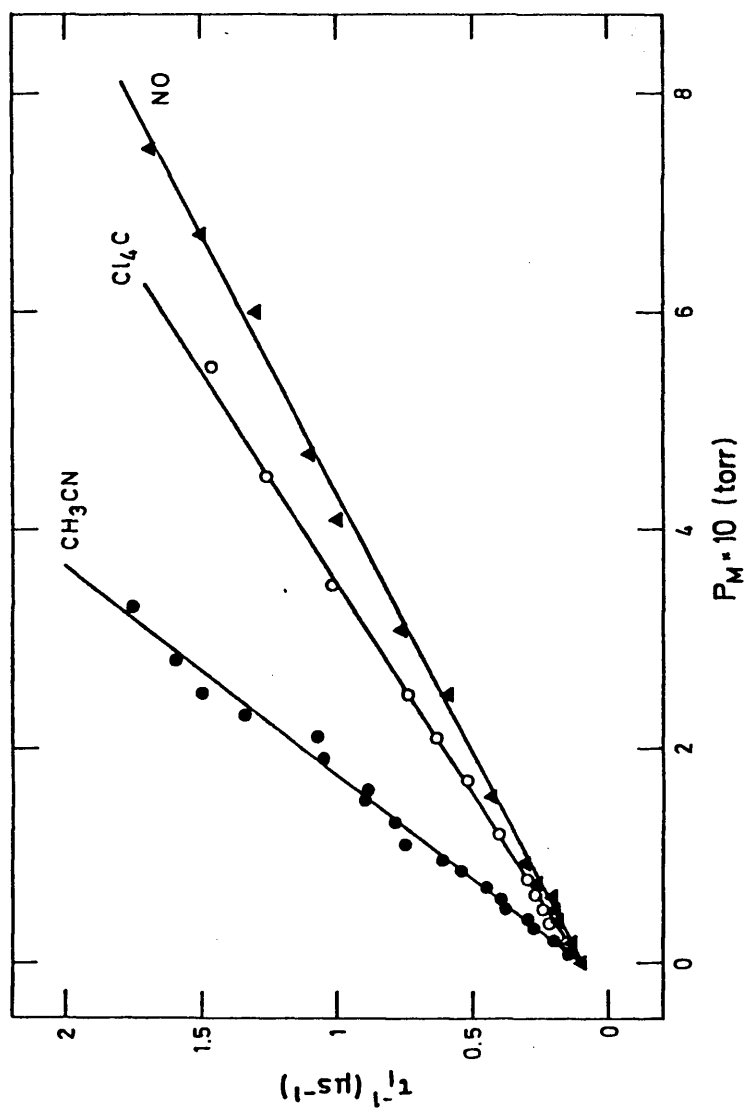


FIGURA 3.25

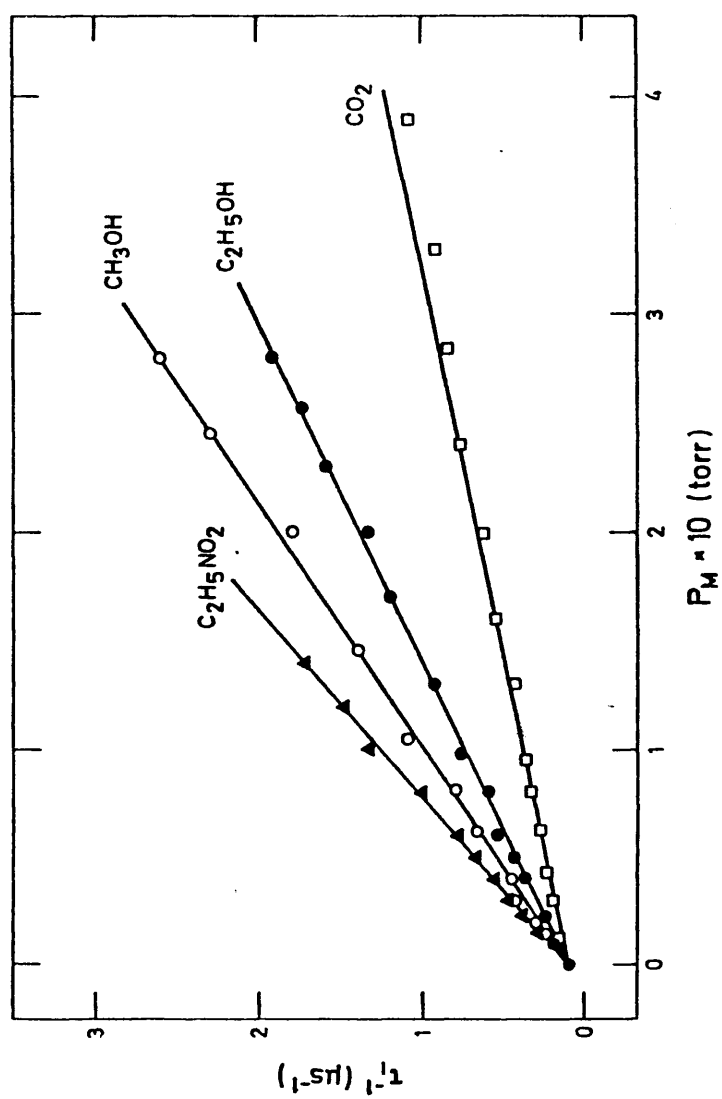


FIGURA 3.26

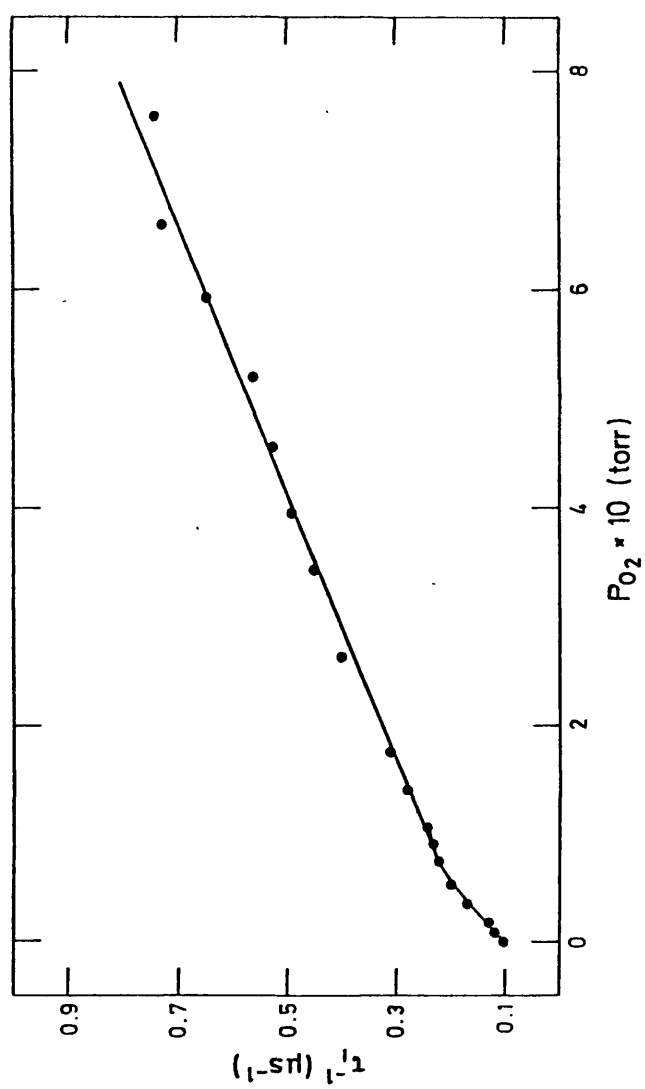


FIGURA 3.27

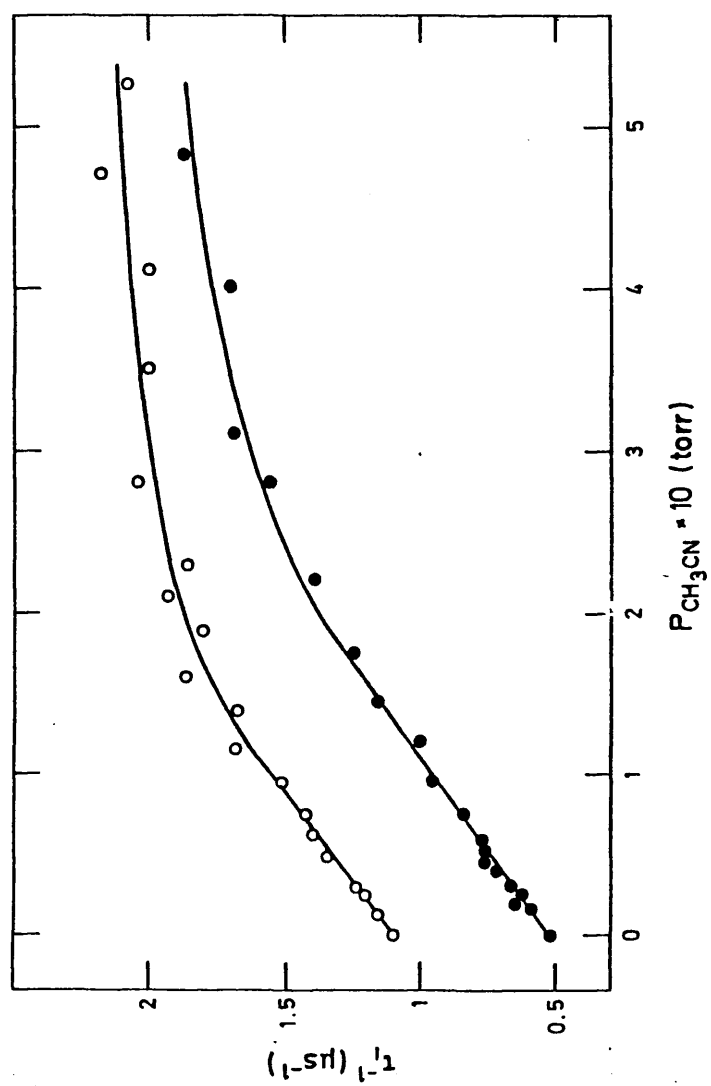


FIGURA 3.28

k_1 la misma en ambos casos, al igual que sucede con el CH_3CN .

En cuanto al componente de vida corta, como sucedía a 4480 \AA , éste desaparece a presiones de una décima de torr aproximadamente, sin observarse en ningún caso el fenómeno de saturación. La presión a la cual deja de observarse este componente depende también de la capacidad de desactivación de la sustancia empleada.

En la tabla 3 se tabulan los valores de las constantes k_c y k_1 así como los de σ_c y σ_1 , obtenidos en esta región de emisión para ambos componentes. Estos valores han sido calculados a partir de las representaciones en las que la presión de CS_2 es 0.01 torr y en el caso del O_2 , el cual presenta saturación, k_1 ha sido calculada considerando la zona lineal de bajas presiones. Estos valores, así como los obtenidos a 4480 \AA se discuten en el próximo capítulo. En el caso del CH_3CN , no se obtuvo k_c en esta región de 5860 \AA debido al anómalo comportamiento de la señal a tiempos cortos, que a continuación se expone.

B.4. EMISION DEL CS_2 A TIEMPOS CORTOS.

Se han estudiado los valores de la intensidad de emisión en función del tiempo en las zonas ascendente e inicial de la caída de la señal, tanto en el caso del CS_2 puro como en presencia de otras sustancias.

Para ello, se han obtenido los valores de esta intensidad desde el comienzo de la señal hasta aproximadamente 1500 ns después del mismo. Estas medidas nos dan información de como se pue

blan los estados que emiten y si son o no excitados inicialmente. En el caso del CS_2 puro se ha obtenido la señal a tiempos cortos para las longitudes de onda de emisión de 4480, 5860 y 6460 Å, para varias presiones del mismo. También, se ha observado el comportamiento temporal de la intensidad del pulso del láser, para su comparación con estas medidas. Así, por ejemplo, en la figura 3.29 se muestran representaciones de la intensidad de emisión frente al tiempo para distintas presiones de CS_2 , cuando la emisión se colecta a 5860 Å. También, se puede ver en la misma el pulso del láser de N_2 .

En todas estas medidas se observó que la subida de la señal cuando la emisión es recogida a 5860 Å es más lenta que cuando lo es a 4480 Å, para una misma presión de CS_2 . Además, en este último caso se observó un verdadero comportamiento doble exponencial de la emisión a tiempos cortos, el cual no es observado realmente a 5860 Å, cuando la presión de CS_2 es suficientemente baja. En este caso, para que este comportamiento se manifieste es preciso que transcurra un tiempo mayor. En la figura 3.30 se muestran las medidas para 0.01 torr de CS_2 a ambas longitudes de onda. El hecho de que la subida de la señal sea más lenta a 5860 Å indica que también lo es la población de los niveles responsables de la emisión a dicha longitud de onda. Por otra parte, la subida de la señal en estas tres regiones espectrales estudiadas es más lenta que la del pulso del láser, observándose que el máximo de la emisión aparece a tiempos mayores de lo que lo hace el máximo del pulso.

Todas estas observaciones sugieren que los estados desde donde se produce la emisión no son poblados directamente por la radiación, sino por transiciones no radiativas desde los inicialmente excitados.

Por otra parte, este comportamiento en la escala de tiempos cortos se ha estudiado también en presencia de las sustancias antes mencionadas y en las regiones de emisión de 4480 Å y 5860 Å. En todos los casos se ha observado un retardo del máximo de la señal de emisión respecto del pulso del láser, para ambas regiones. En el caso del CH_3CN , aparece un comportamiento cualitativamente nuevo cuando se estudia la emisión de bajas presiones de CS_2 en presencia de esta sustancia, en la zona de 5860 Å. En la figura 3.31 se puede ver la emisión a tiempos cortos de 0.01 torr de CS_2 en presencia de 0.04 torr de CH_3CN , a 5860 Å, junto con la emisión recogida a 4480 Å en las mismas condiciones de presión. Como se puede ver en esta figura, el comportamiento en la región de 5860 Å es diferente al de la otra región, observándose la población de un estado en la primera región, lo cual es posible por la eficiencia en la desactivación del componente rápido por CH_3CN . Este comportamiento a 5860 Å se observa para todas las presiones de CH_3CN estudiadas. Cuando se estudió la emisión en esta región, en presencia de CH_3CN , siendo la presión de CS_2 de 0.30 torr, no se observó dicho comportamiento, pues la población del componente de vida larga es muy rápida a esta presión de CS_2 .

La emisión colectada en la zona de 4480 Å, en presencia de las sustancias antes mencionadas presenta un comportamiento nor

mal en todos los casos.

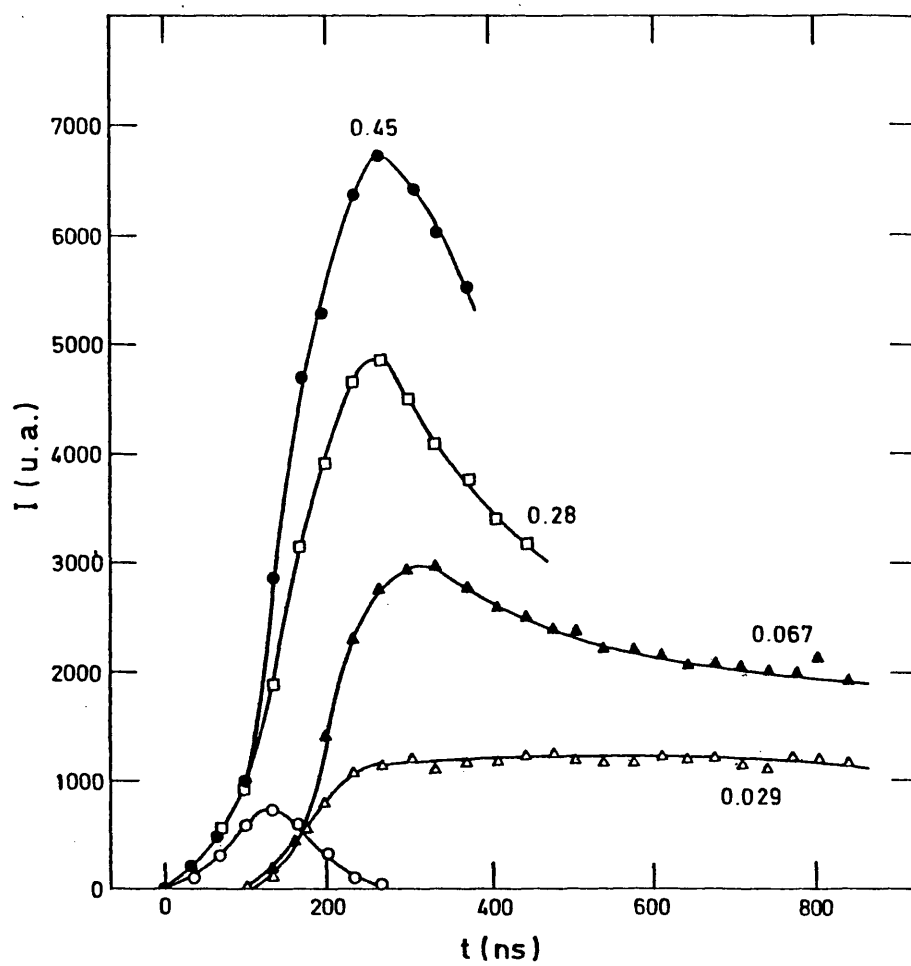


FIGURA 3.29

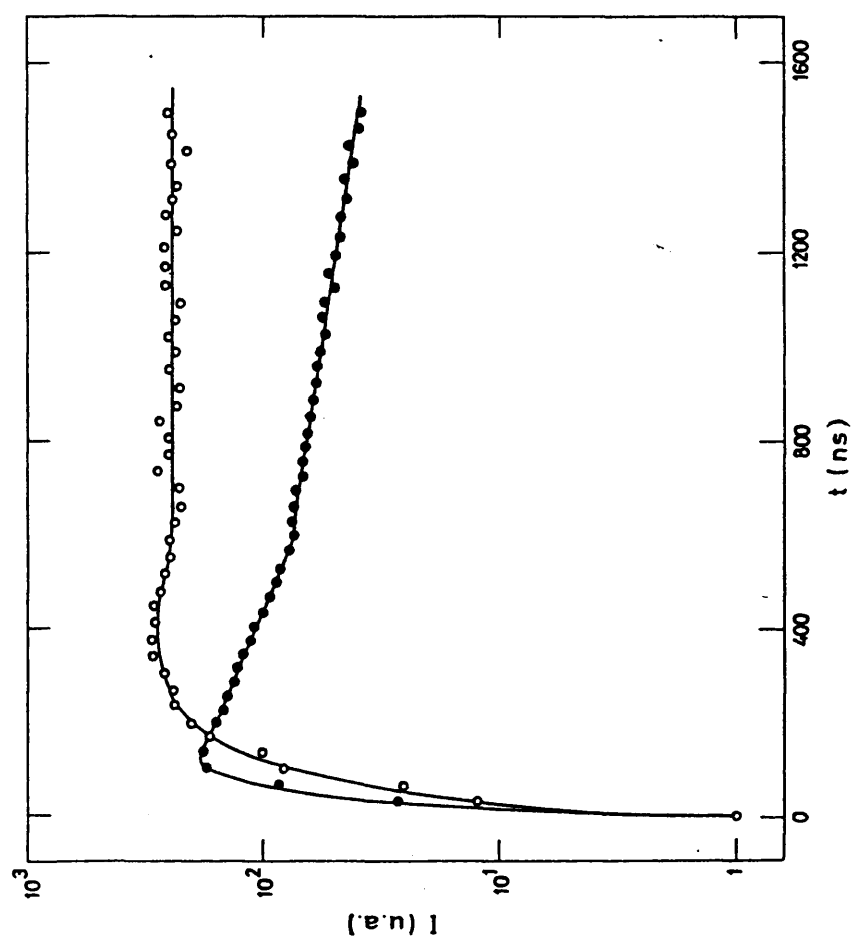


FIGURA 3.30

124

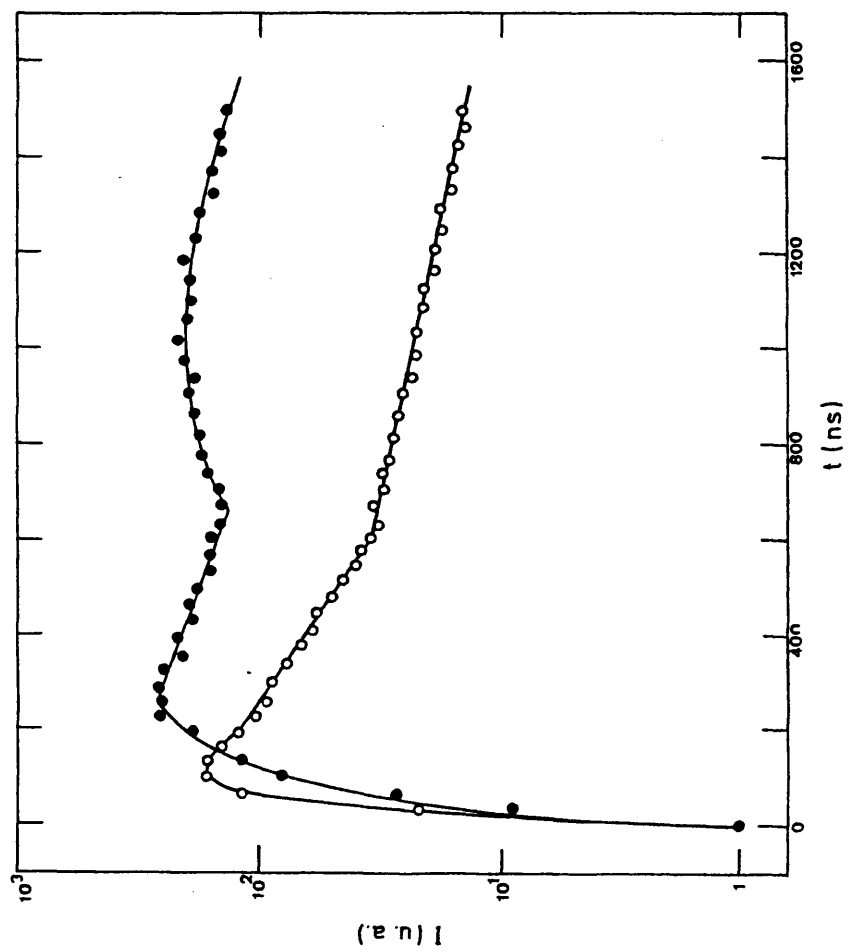


FIGURA 3.31

TABLA 3. Constantes de velocidad y secciones eficaces a 25°C de la desactivación colisional de CS₂ excitado a 3371 Å, por varias sustancias. P_{CS₂} = 0.01 torr.

Sustancia	Constantes de velocidad ^a (10 ⁻¹⁰ cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)				Sección eficaz ^b (Å ²)			
	4480 Å		5860 Å		4480 Å		5860 Å	
	k ₁	k _c	k ₁	k _c	σ ₁	σ _c	σ ₁	σ _c
CH ₃ OH	3.57	15.53	2.69	12.70	67	292	51	239
C ₂ H ₅ NO ₂	4.70	23.17	3.63	17.50	115	565	89	424
CH ₃ CN	2.20	7.61	1.58	— ^c	45	156	32	—
O ₂	0.79	2.92	0.53	2.48	15	55	10	47
CO ₂	0.96	3.26	0.81	2.72	20	68	17	57
CS ₂	1.60	5.50	1.05	0	39	135	25	0
NO	0.89	2.86	0.63	2.00	16	53	12	37
Cl ₄ C	0.98	3.62	0.82	2.85	28	102	23	80
C ₂ H ₅ OH	2.59	12.33	1.98	9.80	55	262	42	208

- a Las constantes de velocidad k_1 en el caso de las sustancias que presentan saturación en la representación de Stern-Volmer, han sido obtenidas en la zona lineal de bajas presiones de la misma.
- b Las secciones eficaces han sido calculadas mediante la equivalencia dada en la tabla 2.
- c No se ha obtenido el valor de k_c en el caso del CH_3CN a 5860 Å debido al comportamiento anómalo de la emisión a tiempos cortos.

424

C. INDUCCION FOTOQUIMICA DE LA FORMACION DEL AEROSOL.

C.1. RESULTADOS CUALITATIVOS. PRESION DE BARRERA.

Cuando se introdujo en la célula de fotólisis una cierta presión de CS_2 y se irradió con la lámpara de mercurio, se observó visualmente al cabo de unos minutos una fuerte dispersión de la radiación del láser de He-Ne que se hizo pasar a través de la misma. Ello indicaba la producción de una gran cantidad de partículas sólidas en suspensión. Es decir, por fotólisis del CS_2 gaseoso y posteriores reacciones químicas de los productos de fotólisis se generó un aerosol.

En esta memoria se describen los estudios realizados sobre la velocidad, características y mecanismo de la producción de este aerosol.

Se observó la producción del aerosol cuando se utilizaba el filtro G-275 de la lámpara de mercurio, cuyas características de emisión fueron descritas en el capítulo II. En cambio, cuando se intentó observar el mismo irradiando la muestra con el filtro G-278 de dicha lámpara, el resultado fue negativo, para cualquier presión de CS_2 aún después de varias horas de irradiación. A partir de los espectros de transmisión de ambos filtros, comentados anteriormente, es evidente que la radiación de dicha lámpara causante de la producción fotoquímica del aerosol es la de la línea de 1849 Å, ya que la única otra longitud de onda transmitida por el filtro G-275 es 2537 Å y esta radiación no es absorbida por el CS_2 gaseoso. Rabalais y colaboradores (52) realizaron un estudio exhaustivo del espectro de absorción del CS_2 gaseoso

desde el ultravioleta lejano hasta casi la región del visible, en donde se muestra la ausencia de absorción a 2537 Å, así como la fuerte absorción a 1849 Å. Esta absorción corresponde a la transición $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ del CS_2 , sistema de absorción del CS_2 que muestra estructura vibracional, debiendo de tener el estado excitado un mínimo bastante profundo. Este estado superior parece ser el 1B_2 de la estructura angular, que correlaciona con el $^1\Sigma_u^+$ de la estructura lineal.

Así, el filtro G-278 no transmite la línea de 1849 Å por lo que con este filtro no se observa la producción de aerosol. Todos los estudios realizados en este trabajo se llevaron a cabo con el filtro G-275 de la lámpara, con el cual se elimina una gran parte de la radiación de longitud de onda superior a 2537 Å.

Una vez formado el aerosol este va cayendo lentamente hacia el fondo de la célula debido lógicamente a la gravedad. Así, si una vez generada una cierta cantidad de aerosol se deja de irradiar la célula, después de una hora aproximadamente del cese de la fotólisis, no se detecta dispersión en la misma (ni visualmente ni mediante el fotomultiplicador). Dicho aerosol se puede observar, aunque en pequeñísima cantidad, en el fondo de la célula, en forma de un producto sólido marrón que también se observaba en algunas zonas de las paredes de la misma.

En cuanto a las condiciones de presión del CS_2 en que se detectaba la formación del aerosol, se observó que para una determinada intensidad de la radiación excitatriz, existe una presión de CS_2 por debajo de la cual no se produce aerosol aún después de largos tiempos de irradiación. En cambio, sí se detectaba la presen

cia de las partículas sólidas a presiones de CS_2 superiores.

Este fenómeno ha sido recientemente observado (46) en un estudio de la formación del aerosol inducida por la radiación de un láser de N_2 , donde se ha descrito una interpretación teórica de algunos aspectos del problema.

En la tabla 4 se muestran los valores de esta presión, denominada presión de barrera, obtenidos en nuestro trabajo en función de la intensidad de la radiación de 1849 \AA , ya que se observó que la presión de barrera varía con dicha intensidad. La explicación de la existencia de esta presión de barrera así como su dependencia con las condiciones experimentales como son la geometría de la célula de fotólisis e intensidad de la radiación, se discuten detalladamente en el capítulo siguiente.

C.2. VELOCIDAD DE FORMACION DEL AEROSOL. CS_2 PURO Y EFECTO DE OTRAS SUSTANCIAS.

En orden a conocer tanto la velocidad como el mecanismo de la producción del aerosol así como otros procesos involucrados en su formación, se ha estudiado la evolución de la intensidad de la radiación láser dispersada en las partículas sólidas, I_d , en función del tiempo de irradiación de la lámpara, t . Esta intensidad de luz dispersada se ha detectado mediante un fotomultiplicador, recogiendo la evolución de la señal con el tiempo en un registro gráfico. Así, por ejemplo, en la figura 3.32 se muestra esta

evolución de la señal obtenida en dicho registro, para una presión de CS_2 de 70 torr. La intensidad de la radiación de fotólisis fue 100 (en unidades arbitrarias) y la velocidad del registro gráfico, de 1 cm/mn. En la figura 3.33 se recoge la disminución de I_d provocada por la caída del aerosol al fondo de la célula, a tiempos de irradiación mayores, durante el mismo experimento.

Como puede observarse, en la figura 3.32 existe una zona inicial escendente en la cual la intensidad de luz dispersada evoluciona de una forma lineal con el tiempo. La pendiente de esta zona lineal nos da la velocidad de formación del aerosol, ya que la intensidad de luz dispersada es proporcional a la concentración del aerosol en la célula. Esta región lineal es la más importante en este trabajo ya que el resto de la señal (figura 3.33) está influenciada por la caída del aerosol , lo cual no es de gran importancia para el objeto de este estudio. En el capítulo IV se discuten estos aspectos con mayor amplitud.

Para estudiar la variación de la velocidad de formación del aerosol en función de la presión de CS_2 , a una intensidad de radiación de fotólisis, se han obtenido representaciones análogas a la de la figura 3.32 en las mismas condiciones experimentales, para varias presiones de CS_2 . En la figura 3.34 se muestra la evolución de la intensidad de luz dispersada para varias presiones de CS_2 en la zona lineal inicial. En la figura 3.35 se representan las pendientes obtenidas a partir de las anteriores medidas en función de la presión de CS_2 . Como puede observarse en esta última, se obtiene una relación lineal con ordenada en el origen

cero. En las figuras 3.34 y 3.35 la intensidad de la radiación en unidades arbitrarias fue de 100.

Se ha medido también la evolución de estas velocidades de formación con la presión de CS_2 para otro valor de la intensidad de la radiación de fotólisis. Esta representación se puede ver en la figura 3.35 y, como se observa, se obtiene igualmente una relación lineal de ordenada en el origen cero, pero de menor pendiente que en el caso anterior. En este último caso la intensidad de la radiación de 1849 Å fue la mitad que en el anterior, y es importante observar que la relación entre las pendientes de ambas rectas es la misma que la existente entre las intensidades, e igual a 2.

En la figura 3.36 se representan los valores obtenidos de la velocidad de formación del aerosol en función de la intensidad de la radiación de 1849 Å, para una misma presión de CS_2 , igual a 200 torr. Como puede verse, esta velocidad disminuye linealmente con la intensidad.

Todos estos estudios con CS_2 puro, así como los que a continuación se describen sobre la producción del aerosol en presencia de otras sustancias, y en los cuales se estudia el efecto en la velocidad de formación del mismo llevan a proponer el mecanismo descrito en el capítulo IV.

Se ha estudiado el efecto de la interacción de sustancias presentes en el medio sobre la velocidad de formación del aerosol. Para ello, se han utilizado sustancias de diversas características moleculares y elevada presión de vapor (en el caso de que éstas sean líquidas) dada la zona de presiones en que se trabaja.

TABLA 4. Valores de la presión de barrera, p_0 , en función de la intensidad de la radiación de fotólisis (1849 Å).

Presión de barrera (torr)	Intensidad (u.a.)
36	100
42	70
50	50
64	35
76	25
88	15

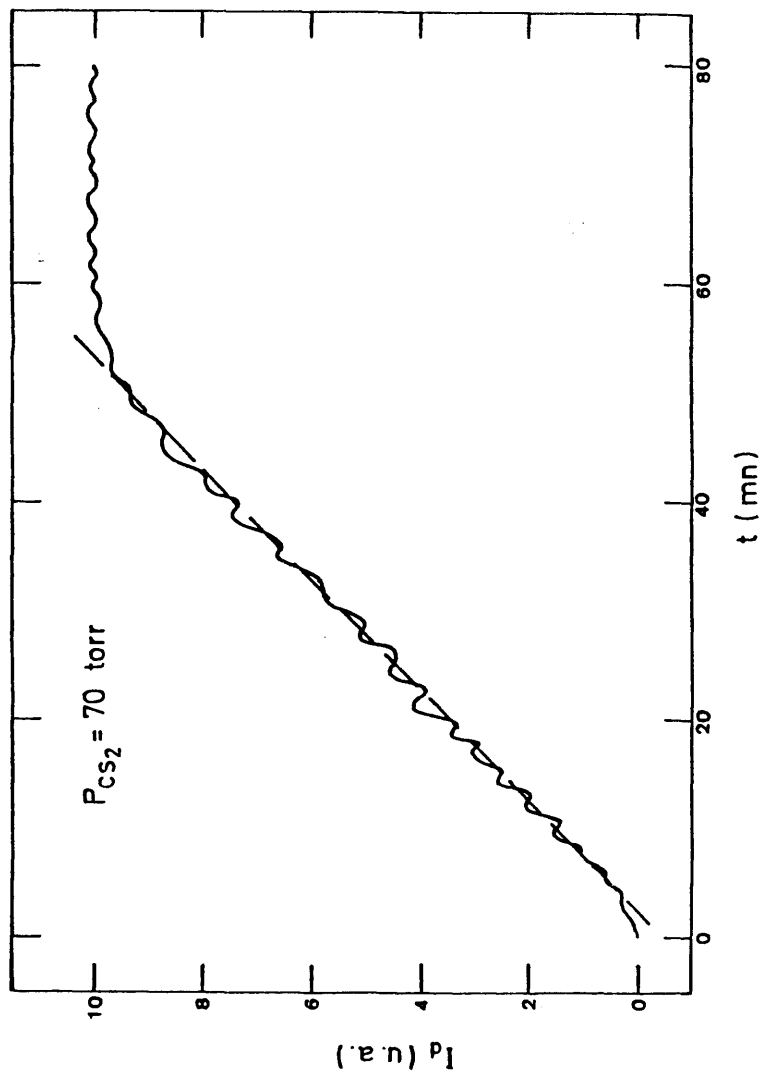


FIGURA 3.32

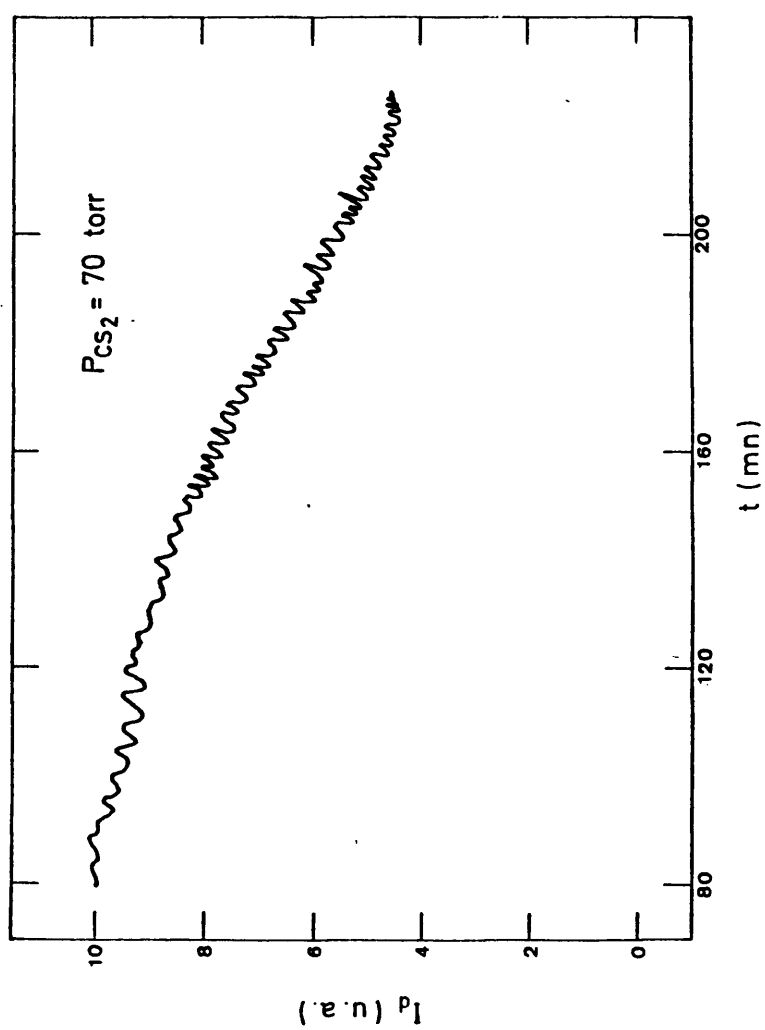


FIGURA 3.33

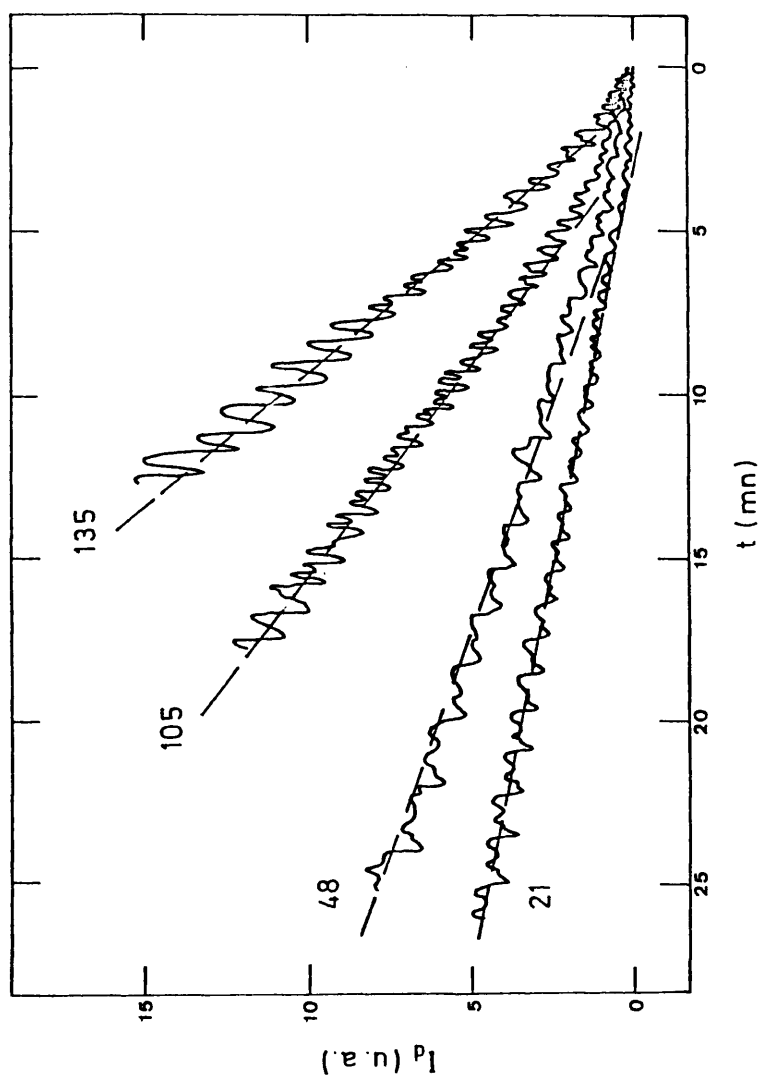


FIGURA 3.34

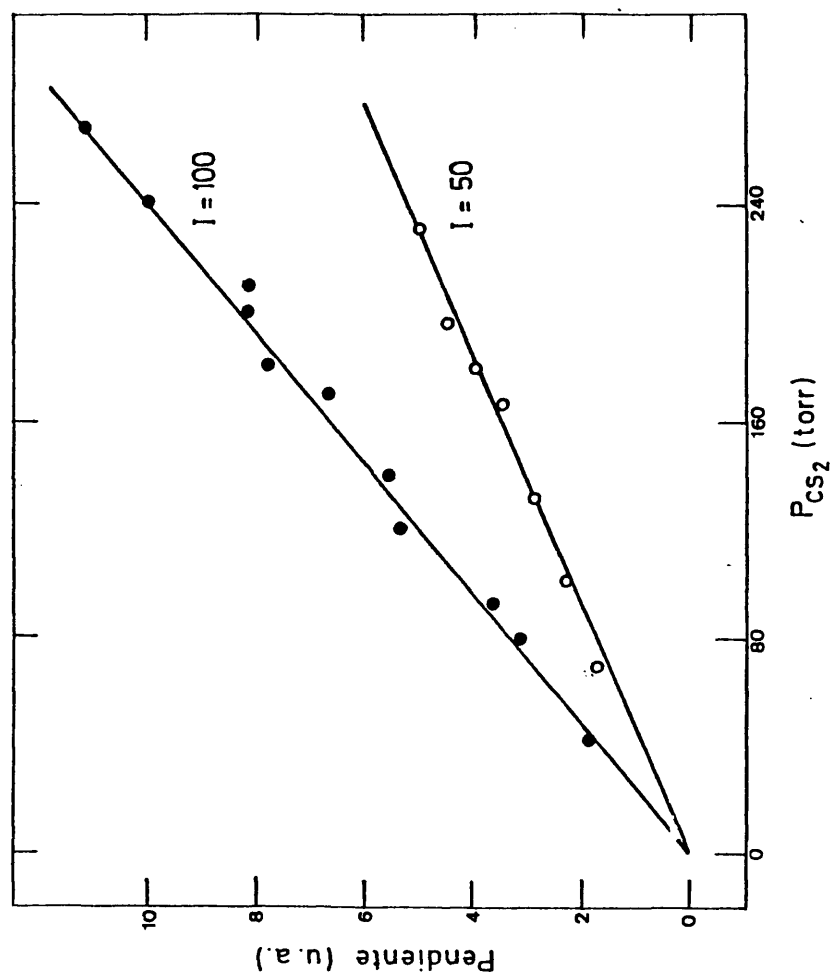


FIGURA 3.35

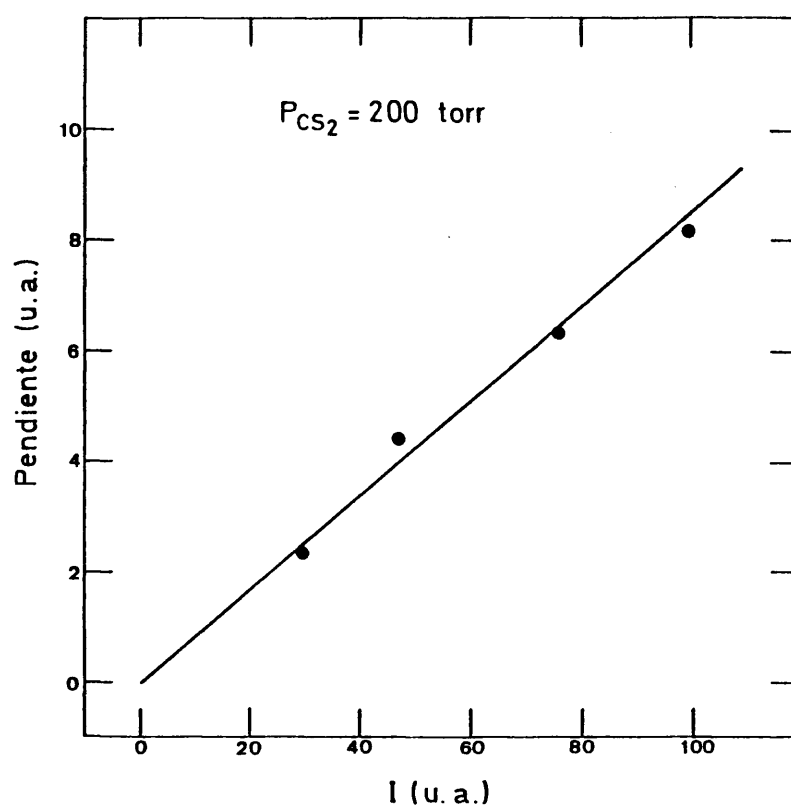


FIGURA 3.36

Estas sustancias fueron Cl_4C , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, CO_2 , N_2 y Ar.

La primera observación experimental importante fue el hecho de que la presencia de sustancias en el medio produce un aumento en la velocidad de formación del aerosol. Esto hace pensar en la existencia de una predisociación colisional en el CS_2 , cuya extensión se vería incrementada por la presencia de otras sustancias. Para estudiar este efecto se han obtenido las velocidades de formación en función de la presión de cada una de las anteriores sustancias, para una presión fija de CS_2 . El rango de presiones en que se trabajó fue desde algunos torr hasta prácticamente la presión de vapor de cada sustancia a temperatura ambiente, cuando éstas son líquidas. Para evitar posibles errores en las medidas se ha mantenido en todos los casos la misma tensión de alimentación del fotomultiplicador.

En la figura 3.37 se puede observar la variación en la velocidad de formación del aerosol cuando solamente existe CS_2 en la célula y cuando se le adicionaron diferentes presiones de Cl_4C . En ella, la presión de CS_2 fue de 180 torr y el valor de la intensidad de irradiación de 100 (u.a.); condiciones que son las mismas para casi todas las medidas realizadas en presencia de sustancias.

Para conocer la dependencia de la velocidad de producción con la presión del gas adicionado, P_M , se obtuvieron las representaciones correspondientes, las cuales pueden verse en la figura 3.38. En esta figura, el caso del Cl_4C se ha separado de los restantes debido a problemas de escala, dada su elevada capacidad

para el aumento de la velocidad de producción. Las condiciones fueron las mismas que las dadas para la figura 3.37. Como se ve, en todos los casos se obtienen relaciones lineales cuyas ordenadas en el origen son, lógicamente, el valor de la velocidad cuando sólo existe CS_2 en la célula.

En la tabla 5 se recogen los valores de las pendientes de estas rectas, en unidades arbitrarias, para todas las sustancias estudiadas incluido el CS_2 , cuando la intensidad de irradiación es de 100 (u.a.).

En orden a obtener mayor información sobre el comportamiento de estos sistemas, se realizó un estudio análogo al anterior pero en el cual la presión de CS_2 fue menor (70 torr). En él, se ha observado que para cada sustancia, la pendiente de la recta obtenida en función de la presión de la misma es independiente de la presión de CS_2 utilizada. Únicamente varía, como es lógico, la ordenada en el origen, ya que ésta corresponde al CS_2 puro.

En el capítulo de discusión de resultados se aplica toda esta información experimental obtenida a la confección de un posible mecanismo de producción del aerosol a partir de CS_2 gaseoso. En ella se relacionan las diferentes capacidades de inducción de la formación del mismo, con un parámetro característico de cada sustancia y definido en la teoría de predisociación inducida por colisiones.

141

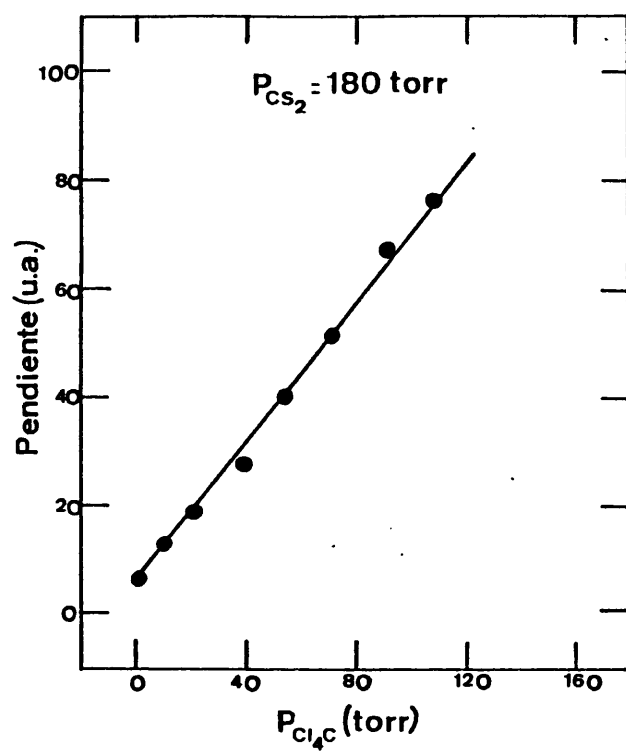


FIGURA 3.37

142

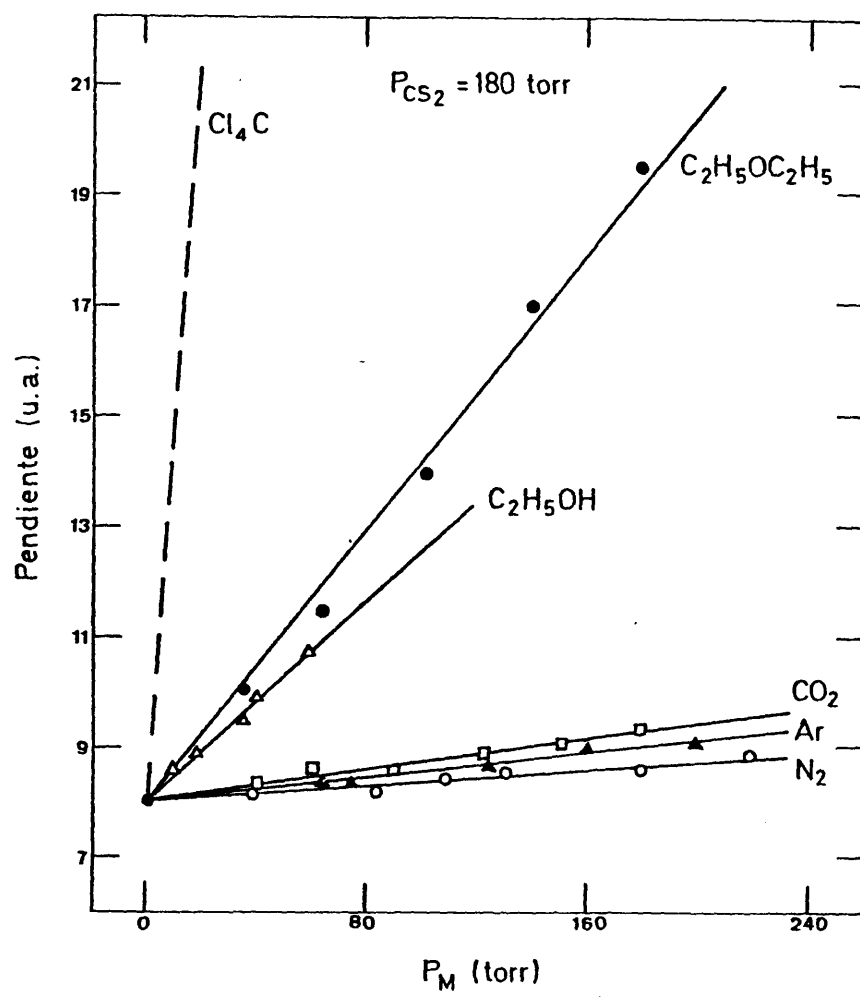


FIGURA 3.38

TABLA 5. Valores de las pendientes de las representaciones de la velocidad de formación del aerosol en función de la presión de sustancia adicionada.

<u>Sustancia</u>	<u>Pendiente (u.a.)</u>
N ₂	0.0035
Ar	0.006
CO ₂	0.007
C ₂ H ₅ OH	0.045
Eter etílico	0.062
Cl ₄ C	0.640
CS ₂	0.045

C.3. FOTOLISIS EN FASE LIQUIDA.

Debido a la pequeña cantidad de aerosol que se produce en fase gaseosa, no es posible el estudio de su naturaleza. Por lo tanto, dado tanto el interés de la misma como la importancia de comprobar la ausencia de reacción química entre el CS_2 excitado o los productos de su fotólisis y las demás sustancias empleadas, existiendo únicamente una interacción molecular, se obtuvo el producto de fotólisis en fase condensada, para su estudio. Para ello, se han irradiado muestras líquidas en una célula apropiada, tanto de CS_2 puro como de mezclas 1:1 de CS_2 más Cl_4C , $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}$ o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. El tiempo de irradiación fue de una hora en todos los casos.

Una vez irradiadas las muestras se observó en todas ellas una fuerte coloración debida al producto generado en la fotólisis, el cual queda disuelto en la mezcla líquida.

Se han obtenido los espectros de absorción ultravioleta-visible de estas disoluciones, así como sus espectros infrarrojos, observándose que ambos son idénticos en todos los casos. Esto indica que el producto de la fotólisis es el mismo en todos los casos, independientemente de que se trate de la fotólisis de CS_2 puro o de las mezclas antes citadas. Por lo tanto, esto implica la ausencia de reacción química entre el CS_2 excitado o algún producto de su fotólisis y las demás sustancias, ya que la existencia de reacción produciría una variación en los espectros de absorción obtenidos.

En la figura 3.39 se puede observar el espectro ultravioleta visible del producto obtenido en el caso de la fotólisis de CS_2 pu

ro. La banda observada se debe probablemente a una mezcla de polímero $(CS)_n$ y a cadenas de azufre, S_n . En esta figura se representa también, en trazo discontinuo, el espectro de absorción del azufre, obtenido en las mismas condiciones experimentales que el del producto de fotólisis. Como puede observarse, el espectro del azufre coincide con el máximo de absorción de este producto de reacción. El resto de la absorción hacia el rojo se deberá al polímero $(CS)_n$. En los espectros infrarrojos obtenidos se observa la ausencia de bandas características de los enlaces C-O, C=O y C-Cl, que indicarían la existencia de una reacción química entre el CS_2 y las demás sustancias presentes en la mezcla.

146

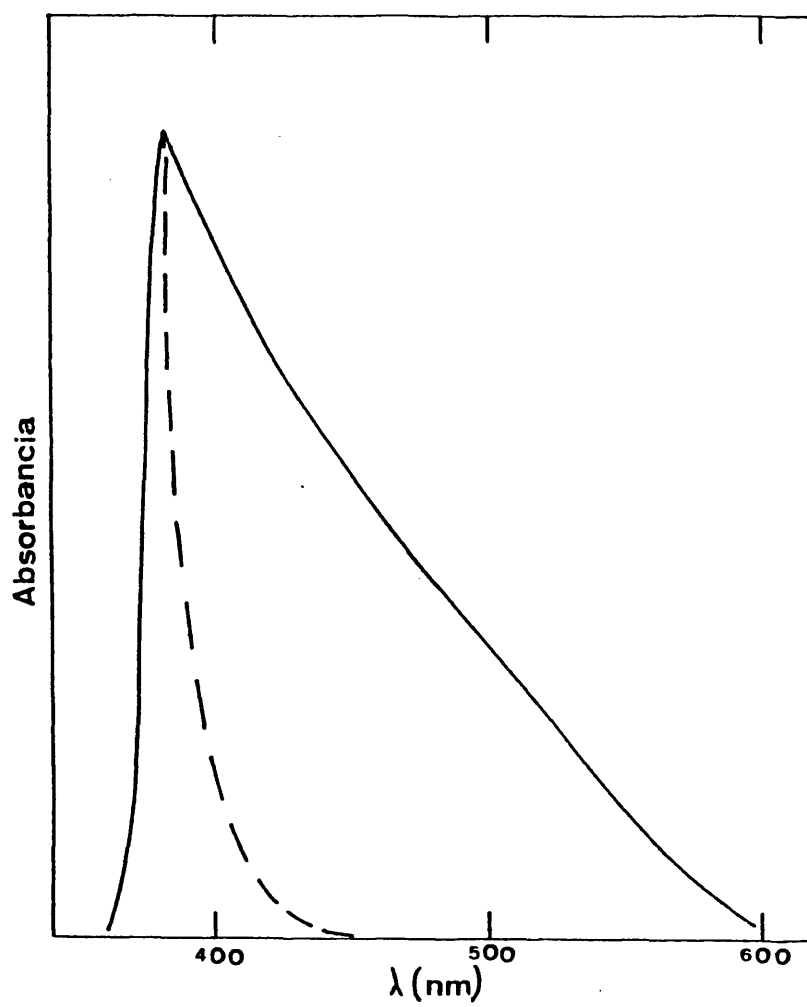


FIGURA 3.39

Art

CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS.

113

A. PROCESOS INTRAMOLECULARES EN CS₂ PURO.

A.1. PROCESOS INTRAMOLECULARES EN EL CS₂.

Como se vio en el capítulo I, Douglas (19) observó una vida media libre de colisiones en el CS₂ gaseoso de 15 μ s, en tanto que se había calculado (22) un valor de 3 μ s a partir de los coeficientes de absorción. Douglas interpretó cualitativamente este fenómeno proponiendo un mecanismo que mezcla los niveles vibracionales del estado inicialmente excitado con los de otro estado electrónico cuya probabilidad de transición radiativa hasta el fundamental es menor. Esta interacción, que puede ser spin-órbita por ejemplo si los estados tienen diferentes multiplicidades, no alteraría los coeficientes de absorción integrados, pero introduciría un gran número de niveles extra. Estos niveles producirían espectros de absorción y emisión de la molécula muy complejos, así como un valor de τ_0 mayor. Este efecto se producirá cuando la densidad de niveles del estado que perturba es mucho mayor que la del inicialmente excitado, produciéndose una interacción entre un nivel vibracional del último y un gran número del primero. El aumento de τ_0 a que se llegaría depende de la naturaleza de ambos estados así como de la magnitud de la interacción entre ellos. Dependiendo de la molécula esta mezcla podría aumentar, disminuir o permanecer constante con la excitación vibracional. Este mecanismo está asociado con los estados excitados en los cuales los niveles rotacionales están muy perturbados.

En este aspecto se ha observado (29) que los niveles rotacionales del estado $^1\Lambda_2$ responsable de la absorción a 3371 Å (35)

están muy perturbados, siendo posiblemente su causa las interacciones con otros niveles cercanos. Cercanos al estado $^1\Lambda_2$ están los dos componentes Renner-Teller del estado lineal $^3\Delta_u$ (31), y debido a la proximidad en energía del estado $^3\Lambda_2$, es probablemente éste quien interacciona con el inicialmente excitado ($^1\Lambda_2$).

Como se vio en el capítulo de resultados, en la zona de presiones entre 10^{-3} y 10^{-1} torr se ha observado una caída doble exponencial de la emisión en todas las zonas estudiadas a excepción de la de 6460 Å. A partir de las representaciones de Stern-Volmer se han obtenido los valores de las constantes k_c y k_1 de ambos componentes (tabla 2). Estos dos componentes presentan valores de τ_0 diferentes y, por ello, se puede decir que sus emisiones provienen de diferentes estados electrónicos. De los resultados previos (34, 36, 37, 38) así como de nuestras medidas, se puede concluir que el componente de vida corta corresponde al estado inicialmente excitado $^1\Lambda_2$, y el de vida larga a un triplete cercano a él, el componente $^3\Lambda_2$ del estado $^3\Delta_u$.

Como se observa en la tabla 2, el valor de τ_{co} no varía con la longitud de onda de emisión y es igual a 3.3 μs que es prácticamente el valor de 3 μs obtenido teóricamente (22).

Por otra parte, el componente de vida larga también presenta un valor de τ_{lo} constante con la longitud de onda de emisión, 16.7 μs . Como se ve, este valor es aproximadamente el mismo de 15 μs obtenido por Douglas, el cual en su trabajo no detectó el componente de vida corta, obviamente. Anteriormente a nuestro trabajo, Brus (37) obtuvo, en la zona de emisión total de 3675-5500 Å,

unos valores de $\tau_{co} = 2.9 \pm 0.3 \mu s$ y $\tau_{10} = 17 \pm 2 \mu s$, así como unas constantes de velocidad $k_c = (7.6 \pm 1.2) \times 10^{-10}$ y $k_1 = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{-10}$, en unidades de $cm^3 molec^{-1} s^{-1}$. Recientemente, se han obtenido valores (38) de τ_o y k_q para los estados 1A_2 y 1B_2 , dando un valor de $k_c = 7.7 \times 10^{-10}$ y $k_1 = 1.5 \times 10^{-10}$ (en unidades de $cm^3 molec^{-1} s^{-1}$), cuando la longitud de onda de excitación es 3371 Å y se recoge la emisión a 4000 Å y 3800 Å respectivamente.

Como puede observarse, nuestros resultados de τ_{co} y τ_{10} están en total concordancia con los observados por estos últimos autores. También los valores de las constantes de velocidad de desactivación son análogos ya que, como se observa en la tabla 2, $k_c = 7.14 \times 10^{-10} cm^3 molec^{-1} s^{-1}$, si λ_{em} es 3850 Å, y $k_1 = 1.6 \times 10^{-10} cm^3 molec^{-1} s^{-1}$ cuando λ_{em} es 4480 Å.

También, nuestros resultados de k_c y k_1 concuerdan bien con los obtenidos por Brus, aunque en su trabajo se estudió una zona de emisión muy amplia y, como se ha observado en nuestro trabajo, las constantes de velocidad de desactivación varían con λ_{em} . Este último aspecto se discute posteriormente.

Hasta la actualidad no había podido aislarse (36) un solo componente de la desactivación, espectralmente. En este trabajo se ha observado el componente lento aislado, a longitudes de onda muy largas (6460 Å), donde el carácter de bandas ya no existe.

Por otra parte, según nuestros resultados de k_1 , se puede observar una clara disminución de su valor con la longitud de onda de emisión. Debido a la semejanza entre sí de estos valores,

se puede concluir que la emisión proviene de un mismo estado electrónico, el 3A_2 , pero de distintos niveles vibracionales con capacidad de desactivación ligeramente diferente.

Basándonos en nuestros resultados experimentales proponemos que el "continuo" del espectro de emisión se debe a la emisión desde un gran número de niveles vibracionales del estado 3A_2 , los cuales han sido poblados por relajación vibracional en cascada. También, se puede concluir que la relajación vibracional existe a presiones tan bajas como 10^{-2} torr, y que este proceso no es lo suficientemente eficiente para conducir a una población de Boltzmann en el estado excitado aún a presiones de 1 torr, observándose a esta presión emisión desde los diversos niveles vibracionales del estado 3A_2 .

La relajación vibracional en este estado de vida larga se confirma por el hecho de que en la región de 5860 Å se observan dos emisiones diferentes desde el triplete. Una ocurre a baja presión de CS_2 y la otra corresponde al estado que aparece a presiones del orden de 0.3 torr. Como se observa en la figura 3.14, las secciones eficaces de desactivación de ambos son las mismas, dentro del error experimental, correlacionándose las vidas medias de ambos en una misma representación de Stern-Volmer. Esto sugiere que ambas emisiones provienen del mismo triplete y de niveles vibracionales muy próximos en energía.

Por otra parte, el comportamiento de la emisión a tiempos cortos, es cualitativamente nuevo. Como se puede observar en la figura 3.17, para un rango de presión hasta 0.1 torr, τ_c es cons

tante con la presión de CS_2 . Esto sugiere que la emisión ocurre desde niveles vibracionales del singlete $^1\Lambda_2$ más bajos en energía que el inicialmente excitado por el láser de N_2 . La emisión desde estos estados vibracionales de baja energía impide ver la disminución de τ_c con la presión de CS_2 . Esta observación se confirma por los datos obtenidos de la emisión a tiempos cortos, ya que como se puede ver en la figura 3.29 el máximo en la señal de emisión aparece después del pulso del láser. Esto implica un cierto tiempo de retardo entre la excitación y la emisión, que sólo puede deberse a un proceso de relajación vibracional, tanto en el estado $^1\Lambda_2$ como en el $^3\Lambda_2$. Por otro lado, el tiempo de subida de la señal es más lento a 5860 Å que a 4480 Å (figura 3.30). Esto último se explica fácilmente mediante la relajación vibracional, ya que al producirse la emisión a 4480 Å desde niveles vibracionales más altos, el tiempo requerido para alcanzar estos niveles será lógicamente menor que para que se pueblen los responsables de la emisión a 5860 Å.

La relajación vibracional en el estado $^1\Lambda_2$ queda, de esta forma, confirmada y es la responsable, al igual que en el $^3\Lambda_2$, de la variación de k_c con λ_{em} .

La figura 3.31 muestra que es posible ver la subida del triplete cuando se utiliza CH_3CN como molécula desactivadora del CS_2 . Este hecho no se ha observado en ninguna otra molécula desactivadora y su causa, así como el comportamiento anómalo de esta especie en cuanto a su capacidad de desactivación, no se puede explicar bien aún en la actualidad. Una señal de este tipo, que obedece

ce a la ecuación:

$$I = (A_0 - B_0)e^{-kt} + B_0 \quad (17)$$

suma de $A_0 e^{-kt}$ y $B_0(1 - e^{-kt})$, es decir, caída y subida respectivamente, puede generarse solamente si se admite una relajación vibracional en el estado 1A_2 .

La posibilidad de una relajación vibracional en el estado 3A_2 del CS_2 ha suscitado opiniones contrarias entre varios autores (36,41). Así, Heicklen (22) y Silvers y McKeever (36) sugieren que no existe, pero no dan argumentos sólidos para tal afirmación. Por otra parte, Orita y colaboradores (38), así como Lambert y Kimbell (41) indican que la variación de k_1 con λ_{em} se debe a tal relajación vibracional.

Además, se ha observado un desplazamiento hacia el rojo del continuo del espectro de emisión cuando el tiempo aumenta (39). Este desplazamiento se ha observado también en el NO_2 (71, 72). Además, se vio (41) que cuando la presión de CS_2 disminuía, el máximo del espectro de emisión se desplaza ligeramente hacia el azul. Estos últimos autores excitaron el CS_2 con radiación continua, variando la longitud de onda de excitación entre 2900 Å y 3300 Å, excitando por tanto el estado 1B_2 . El espectro de emisión obtenido en este último trabajo presenta un "continuo" semejante al obtenido por excitación del estado 1A_2 (34) y con una vida media análoga, que corresponde a la del 3A_2 . Esto se debe al acoplamiento del estado 1B_2 con el 3A_2 , el cual se puebla a partir del

1B_2 (al igual que a partir del 1A_2) por cruce entre sistemas. Estos desplazamientos espectrales apoyan la hipótesis de la relajación vibracional en el estado 3A_2 .

Lambert y Kimbell (41) propusieron para explicar sus observaciones un modelo de relajación vibracional en cascada que aplicaron a sus resultados. Este modelo había sido aplicado anteriormente al NO_2 (74) con resultados satisfactorios. Debido a que las constantes de desactivación colisional obtenidas por Lambert y Kimbell provenían de medidas de intensidades de emisión con excitación continua, éstas no son buenas ya que la emisión se producía desde dos estados, el 1B_2 y el 3A_2 , hecho que ellos desconocían.

Por ello, para comprobar la aplicabilidad de su modelo al estado 3A_2 con medidas experimentales fiables, hemos utilizado los valores de k_1 obtenidos en este trabajo y aplicado a ellos dicho modelo de relajación vibracional en cascada. El modelo y su aplicación se describen posteriormente.

Por otra parte, hemos observado que el componente de vida corta deja de existir a presiones de 0.2 torr aproximadamente, existiendo únicamente el de vida larga (figura 3.4). Esto implica la desactivación colisional del estado 1A_2 , probablemente tanto por conversión interna hasta el estado fundamental como por cruce hasta el 3A_2 . Este fenómeno sucede a todas las longitudes de onda estudiadas. Probablemente el proceso de cruce al estado 3A_2 es el predominante.

Se ha observado (40) que la presencia de un campo magnético produce la desactivación del estado 1A_2 , ya que favorece el pro

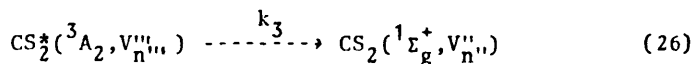
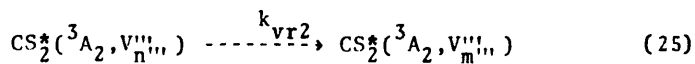
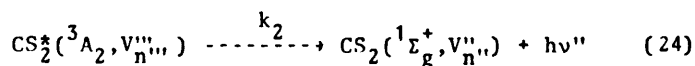
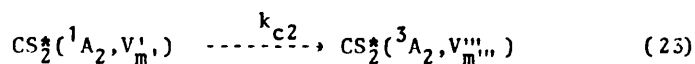
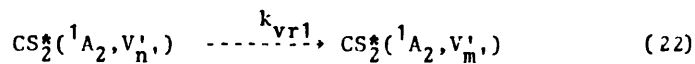
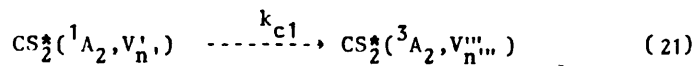
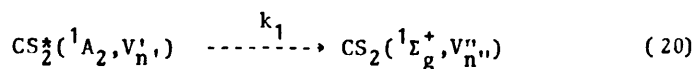
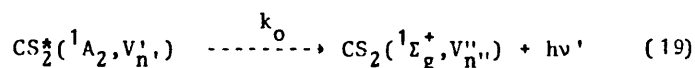
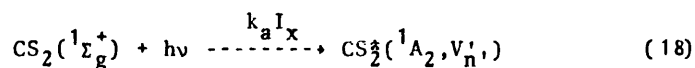
ceso de transferencia de energía intramolecular, mezclando los niveles de dos estados electrónicos diferentes, al igual que sucede por colisiones. Estos autores proponen, al igual que nosotros, que la desactivación se lleva a cabo por cruce al estado 3A_2 principalmente.

La existencia del proceso de cruce al estado 3A_2 desde estados singletes del CS_2 parece clara, tanto en base a nuestro trabajo como al estudio del espectro de emisión del CS_2 ya citado. Además, es importante tener en cuenta que un espectro semejante al continuo observado por excitación a 3371 Å (36) y a 3235 Å (38), se ha obtenido en la excitación por descarga de microondas (73), por impacto electrónico (76) y en la excitación del CS_2 sólido a 2600 Å (77). Un espectro continuo semejante al que presenta el CS_2 se ha encontrado en el NO_2 (78- 81), habiéndose observado también en esta molécula una caída doble exponencial (82), siendo el valor de τ que corresponde al "continuo" mayor que el de las bandas presentes, como sucede con el CS_2 . La analogía entre estas dos moléculas, así como con el SO_2 era de esperar, al pertenecer las tres al tipo intermedio.

Cuando se detectó la emisión a 6460 Å, solamente se observó la que correspondía al estado 3A_2 . Esta situación se produce a longitudes de onda de emisión largas, en las que la emisión desde el 1A_2 no puede existir. El estado 3A_2 , al estar más bajo en energía si posee niveles vibracionales suficientemente bajos para producir emisión a esta longitud de onda. Además, dada la débil respuesta del fotomultiplicador utilizado, a esta λ_{em} , y teniendo en cuenta que la disminución de intensidad en esta zona es mucho menor que

la que cabría esperar, dado que su eficiencia a 4480 Å, por ejemplo, es mucho más elevada, se puede pensar que una fracción importante de la emisión del 3A_2 se da en el rojo. Este hecho ha sido sugerido anteriormente (38) en base a observaciones similares.

Por último, basandonos en los resultados obtenidos en este trabajo, se propone un esquema cinético posible para la desactivación del CS_2 excitado a 3371 Å. Este esquema puede verse en la figura 4.1 y contiene los siguientes procesos:



donde V' , V'' y V''' son niveles vibracionales de los estados 1A_2 , $^1\Sigma_g^+$ y 3A_2 respectivamente, k_a es el coeficiente de absorción a 3371 \AA e I_x la intensidad de radiación excitatriz. Los procesos de relajación vibracional, así como de cruce entre sistemas y con versión interna pueden ser inducidos colisionalmente.

A.2. RELAJACION VIBRACIONAL EN LOS ESTADOS EXCITADOS.

Como se dijo anteriormente, Lambert y Kimbell sugirieron la existencia de relajación vibracional en el CS_2 excitado y nuestro trabajo ha dado evidencias experimentales de la misma. Estos autores aplicaron a sus medidas un modelo de relajación vibracional en cascada formulado con anterioridad para explicar la gran variación de la constante de desactivación del NO_2 con la longitud de onda de emisión (73, 83, 84).

Dada la duda en la fiabilidad de sus medidas al estar observando tanto el estado 1B_2 como el 3A_2 mezclados, así como con el objeto de analizar nuestras medidas a la luz de este modelo, se ha aplicado el mismo a la relajación vibracional del estado 3A_2 .

Mediante éste modelo teórico se ha calculado el valor medio de la energía vibracional transferida en cada colisión, así como las constantes de velocidad de segundo orden de los procesos de relajación electrónica y vibracional.

A.2.a. Modelo de relajación vibracional en cascada.

Los resultados presentados anteriormente indican que un me

canismo de Stern-Volmer simple, con un sólo nivel excitado no es suficientemente bueno para explicar la variación de k_1 con λ_{em} . Por ello, se supone un modelo de relajación vibracional en cascada para el estado 3A_2 . Por consiguiente, se pueden escribir las ecuaciones siguientes:

$$- d |CS_2(1)|/dt = (k_{f1} + k_{e1}|CS_2| + k_{v1}|CS_2|)|CS_2(1)| - k_a I_x |CS_2| \quad (27)$$

$$- d |CS_2(2)|/dt = (k_{f2} + k_{e2}|CS_2| + k_{v2}|CS_2|)|CS_2(2)| - k_{v1}|CS_2||CS_2(1)| \quad (28)$$

.....

$$- d |CS_2(i)|/dt = (k_{fi} + k_{ei}|CS_2| + k_{vi}|CS_2|)|CS_2(i)| - k_{v(i-1)}|CS_2||CS_2(i-1)| \quad (29)$$

donde $|CS_2|$ es la concentración de CS_2 en el estado fundamental, $|CS_2(i)|$ es la concentración de CS_2 en el nivel vibracional i del estado 3A_2 , k_{fi} es la constante de velocidad radiativa de i y k_{ei} y k_{vi} son las constantes de relajación electrónica y vibracional respectivamente, del estado i .

Este modelo supone que el nivel vibracional más alto es po

blado por absorción directa desde el fundamental, caso que no es el del estado $^3\Lambda_2$, el cual es poblado por cruce desde el $^1\Lambda_2$. Pero en orden de simplificar el análisis es preciso realizar ésta aproximación, así como las siguientes:

- a) Las constantes k_{fi} , k_{ei} y k_{vi} son independientes del nivel vibracional particular del estado emisor. Esta suposición esta apoyada, en el caso de k_{fi} , por la constancia de τ_{10} en nuestros datos experimentales.
- b) Todos los niveles excitados que estan dentro de $\Delta\nu$ contribuyen a la intensidad de fluorescencia en proporción a su población. $\Delta\nu = \nu_E - \nu_F$, donde ν_E y ν_F son las frecuencias de excitación y emisión respectivamente.

Aplicando la hipótesis del estado estacionario, las poblaciones de los estados excitados vienen dadas por:

$$|CS_2(1)| = (k_a I_X / k_f) (|CS_2| / 1 + (a_E + a_V) |CS_2|) \quad (30)$$

.....

$$|CS_2(i)| = (a_V |CS_2| / 1 + (a_E + a_V) |CS_2|) |CS_2(i-1)| \quad (31)$$

donde $a_E = k_e / k_f$ y $a_V = k_v / k_f$.

Sumando la intensidad sobre todos los niveles se obtiene:

$$P/I = \frac{B(1+a_V S P)}{1 - (a_V P / 1 + a_V (1+S) P)^n} \quad (32)$$

donde $P = |CS_2|$, I es la intensidad de fluorescencia, $S = a_E/a_V = k_e/k_v$, $B = k_f/k_a I_x$ y n representa el número total de niveles excitados que contribuyen a la emisión. n depende del valor medio de la energía vibracional transferida en cada colisión, Δv_{vib} , y de la diferencia Δv , según:

$$n = 1 + (v_E - v_F)/\Delta v_{vib} \quad (33)$$

Si $P \gg 1/a_V$, la ecuación 32 es función lineal de P , resultando:

$$P/I = Ba_V P \frac{S(1+S)^n}{(1+S)^{n-1}} \quad (34)$$

Comparando la ecuación 34 con la de Stern-Volmer(69), se obtiene:

$$a_{obs} = a_V \frac{S(1+S)^n}{(1+S)^{n-1}} \quad (35)$$

o bien

$$a_{obs} = a_V G(n, S) \quad (36)$$

donde a_{obs} es la constante de velocidad de desactivación total, obtenida experimentalmente y $G(n, S)$ es la función

$$G(n, S) = \frac{S(1+S)^n}{(1+S)^{n-1}} \quad (37)$$

En nuestro caso, como hemos obtenido los valores de la constante de desactivación mediante observación directa de la caída de la emisión, a_{obs} será la razón entre las constantes de velocidad k_1 (en unidades de $\mu\text{s}^{-1}\text{torr}^{-1}$) y k_f (en μs^{-1}).

A.2.b. Aplicación al estado 3A_2 .

De acuerdo con el modelo anterior, se han comparado las constantes de velocidad k_1 obtenidas con las predichas por el modelo.

La tabla 6 muestra los valores de λ_{em} , $\Delta\nu$, k_1 , a_{obs} y a_r . a_r es la razón $a_{\text{obs}}/a_{\text{obs}}^{\text{max}}$, siendo $a_{\text{obs}}^{\text{max}}$ el máximo valor de a_{obs} que se ha obtenido. Para hallar a_{obs} se ha utilizado el valor de $0,06 \mu\text{s}^{-1}$ para k_f , el cual es el obtenido experimentalmente en este trabajo. En este caso, $\nu_E = 29665 \text{ cm}^{-1}$.

Con el objeto de realizar la comparación, se calcularon los valores de $G(n,S)$ para un rango de S de 0 a 1, variando n entre 2 y 20. Los valores así obtenidos se pueden ver en la tabla 7.

De esta forma, representando a_r en función de $\Delta\nu$ para distintos valores de S y $\Delta\nu_{\text{vib}}$, se puede hallar la mejor combinación de valores de S y $\Delta\nu_{\text{vib}}$ que ajustan los datos experimentales. La figura 4.2 muestra estas representaciones para tres valores diferentes de S , 0.01, 0.1 y 0.2, y varios valores de $\Delta\nu_{\text{vib}}$. Las líneas continuas fueron obtenidas a partir de la teoría y los triángulos son los valores experimentales de a_r obtenidos en este trabajo. Como se observa en esta figura, el mejor ajuste del modelo se da cuando $S = 0.1$ y $\Delta\nu_{\text{vib}} = 700 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente.

A partir de estos resultados se puede concluir que éste mo

delo se cumple bastante bien en este caso. Así, se puede explicar la emisión del estado 3A_2 en base a un modelo de relajación vibracional en cascada.

Por otra parte, tomando $S = 0.1$ y $\Delta v_{vib} = 700 \text{ cm}^{-1}$, se obtiene a_v a partir de las constantes de desactivación experimentales y los valores de $G(n,S)$ de la tabla 7, utilizando la ecuación 36. Se obtuvo para a_v un valor medio de 512 torr^{-1} y por tanto, $a_E = 51.2 \text{ torr}^{-1}$.

Se puede comprobar ahora que la suposición de que $P \gg 1/a_v$ es correcta, ya que $1/a_v = 2 \times 10^{-3} \text{ torr}$ en este caso y nosotros hemos trabajado a presiones de CS_2 superiores a ésta, confirmando así la aplicabilidad de la ecuación 34.

Se obtuvo, por tanto un valor para k_e de $0.93 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, siendo $k_v = 9.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por lo tanto, según este modelo, la constante de relajación vibracional k_v del estado 3A_2 es unas diez veces superior a la de desactivación electrónica k_e . Si se toma el valor de 4.44 Å para el diámetro molecular del CS_2 (59), se obtiene que la constante dada por la teoría cinética es $2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esto significa que la desactivación vibracional sucede cada cuarto de colisión en tanto que la electrónica se produce cada tres colisiones aproximadamente.

Por otro lado, de acuerdo con Kleman (29) los valores de las frecuencias vibracionales del estado 3A_2 son 691, 311 y 940 cm^{-1} , siendo por tanto, el valor medio de ellas, 650 cm^{-1} aproximadamente. Como se ve, este valor está muy cercano al de Δv_{vib} obtenido para el mejor ajuste, confirmando, pues, este hecho la

aplicabilidad del modelo y la existencia de una relajación vibracional en cascada en el estado 3A_2 . Recientemente, se ha observado relajación inversa en el SO_2 (85), lo cual sugiere también que el fenómeno de relajación vibracional se da con gran probabilidad en este tipo de moléculas.

En cuanto a la relajación vibracional del estado 1A_2 observada en este trabajo, es preciso comentar que no se aplicó este modelo de caída vibracional a este estado debido a la no disponibilidad suficiente de valores de k_c a diversas λ_{em} . Como ya se comentó, este estado presenta un comportamiento anómalo cuando se detecta la emisión a 5860 Å ($k_c=0$) y no es observado a 6460 Å.

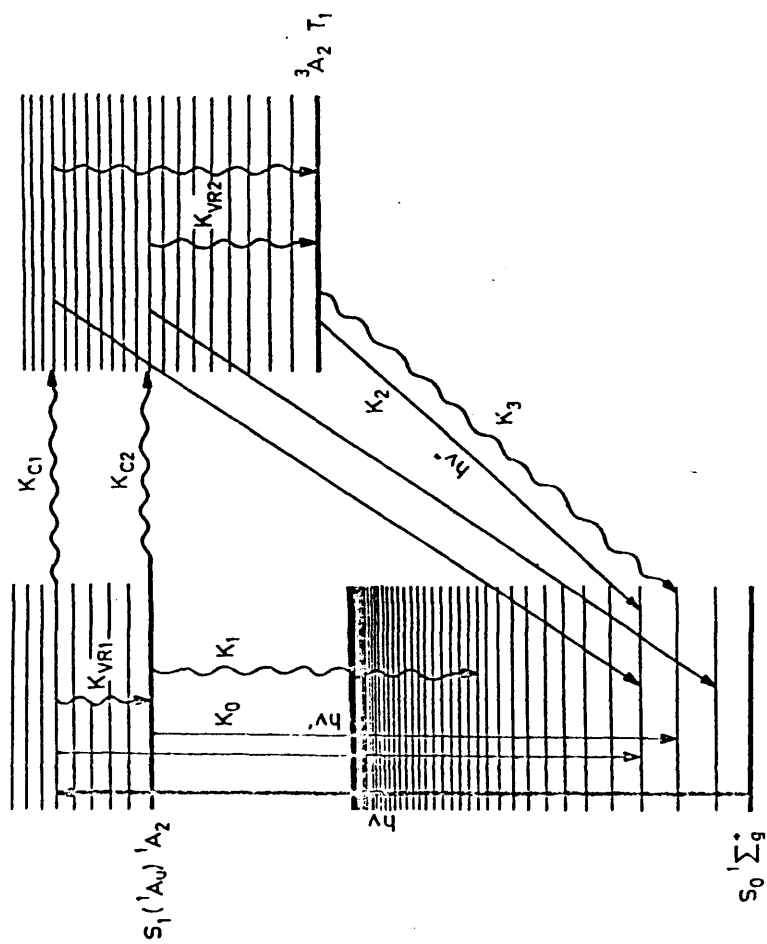


FIGURA 4.1

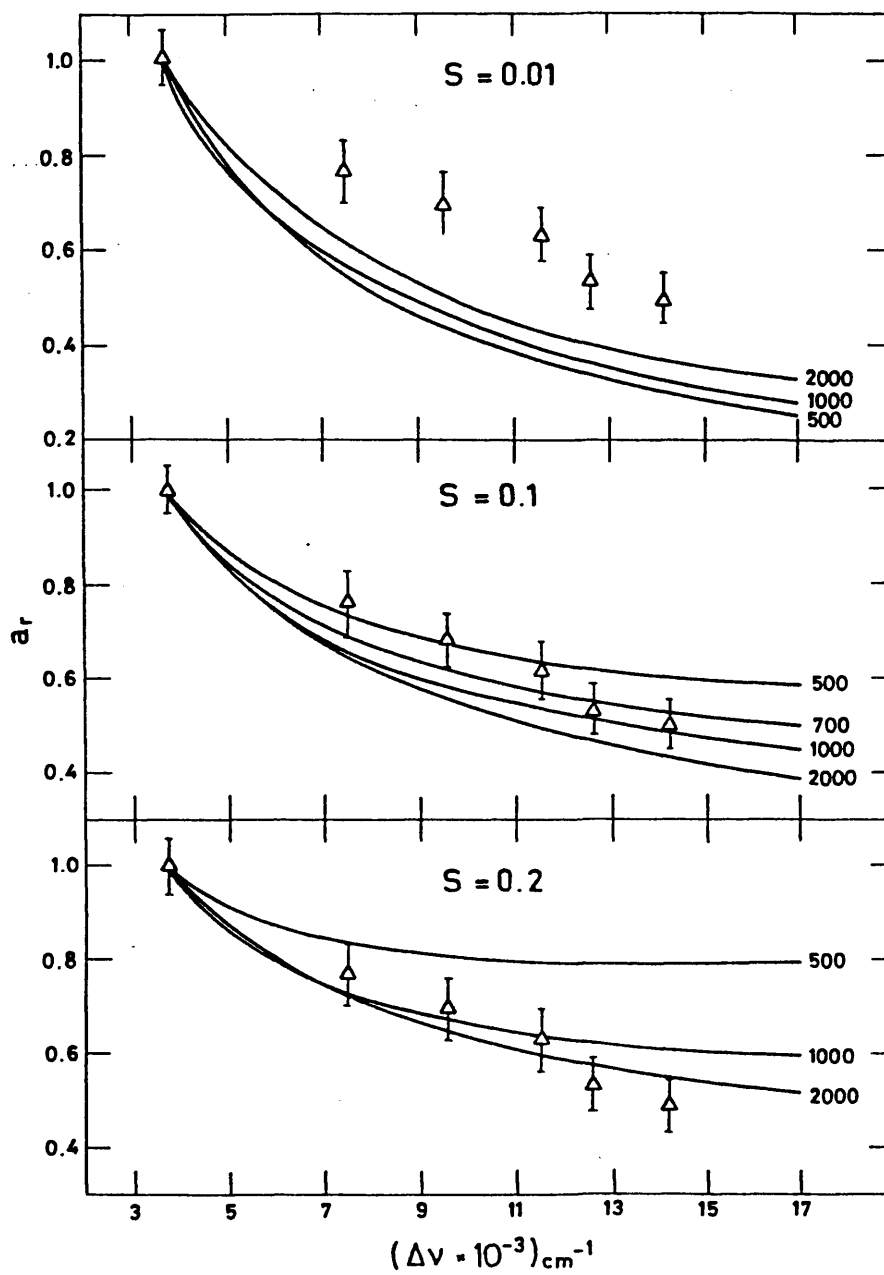


FIGURA 4.2

TABLA 6. Valores experimentales de λ_{em} , $\Delta\nu$, k_1 , a_{obs} y a_r .
 $\Delta\nu$ ha sido calculado para $\nu_E = 29665 \text{ cm}^{-1}$.

λ_{em} (Å)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	k_1 ($\mu\text{s}^{-1}\text{torr}^{-1}$)	a_{obs} (torr^{-1})	a_r
3850	3691	6.5	108	1
4480	7343	5.0	83	0.77
4970	9544	4.5	75	0.69
5540	11614	4.1	68	0.63
5860	12600	3.4	57	0.53
6460	14185	3.2	53	0.49

TABLA 7. Valores de $G(n,S)$ calculados para un rango de S entre 0 y 1, y para n entre 2 y 20.

$n \backslash S$	1.00	0.20	0.10	0.05	0.01	0.00
2	1.33	0.65	0.58	0.54	0.51	0.50
4	1.07	0.39	0.31	0.28	0.26	0.25
6	1.02	0.30	0.22	0.20	0.17	0.17
8	1.00	0.26	0.19	0.15	0.13	0.12
10	1.00	0.24	0.16	0.13	0.11	0.10
12	1.00	0.23	0.15	0.11	0.09	0.08
14	1.00	0.22	0.14	0.10	0.08	0.07
16	1.00	0.21	0.13	0.09	0.07	0.06
18	1.00	0.21	0.12	0.09	0.06	0.06
20	1.00	0.20	0.12	0.08	0.06	0.05

167

B. DESACTIVACION COLISIONAL DEL CS₂.

B.1. DESACTIVACION COLISIONAL DE LOS ESTADOS 1A_2 Y 3A_2 POR DIVERSAS SUSTANCIAS.

Con anterioridad a este trabajo no existían datos en la bibliografía acerca de la desactivación colisional de los estados 1A_2 y 3A_2 del CS_2 , que fueran lo suficientemente amplios como para permitir un análisis completo. Sólomente Brus (37) había estudiado la desactivación por O_2 , N_2 y Ar. También, Lambert y Kimbell (31) habían estudiado la desactivación del CS_2^* por dichas sustancias así como por CO_2 , excitando a 320 nm, pero sus datos no son suficientemente buenos por la razón expresada anteriormente.

En este trabajo se han obtenido los valores de las constantes de velocidad de desactivación k_c y k_1 a dos λ_{em} diferentes y para varias sustancias con distintas características moleculares: CH_3OH , $C_2H_5NO_2$, CH_3CN , O_2 , CO_2 , NO , Cl_4C y C_2H_5OH . Las constantes de velocidad dadas en la tabla 3 son del mismo orden de magnitud que las obtenidas en la referencia 37. Así, en el caso del O_2 , Brus (37) da los valores $k_c = 5.7 \pm 0.7$ y $k_1 = 0.32 \pm 0.05$, en unidades de $cm^3 \text{ molec}^{-1} s^{-1}$, que son semejantes a los obtenidos por nosotros. La no concordancia total entre nuestros datos y los de Brus, en el caso del O_2 , se debe probablemente al hecho ya comentado de que, tanto k_c como k_1 varían con λ_{em} , y este autor no resolvía espectralmente la emisión. Por otra parte, las constantes de desactivación obtenidas por Lambert y Kimbell, sin resolver los estados, son también parecidas a las dadas por Brus para el componente de vida larga. Además, el valor obtenido por estos últimos autores para el CO_2 , el cual es

$1.0 \pm 0.04 \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es prácticamente igual al obtenido en este trabajo para k_1 .

Por otro lado, como se puede ver en la tabla 3, los valores de k_c y k_1 a 4480 Å son mayores que a 5860 Å. Este es un resultado que concuerda con las observaciones en el CS_2 puro, ya que la emisión a 4480 Å se da desde niveles vibracionales más energéticos, a los que corresponde una mayor densidad efectiva de estados finales para la transición, y por tanto, mayor eficiencia en la desactivación. Igualmente, se puede observar que los valores mayores de las secciones eficaces corresponden a las moléculas que poseen momento dipolar permanente. Los valores de σ para ambos estados electrónicos se relacionan entre sí posteriormente, a través de teorías de desactivación colisional.

En la tabla 8 se pueden observar los valores de las secciones eficaces dados por la teoría cinética y calculados utilizando los diámetros de Lennard-Jones dados en la tabla 9. Como se puede ver, a partir de las medidas experimentales, se ha calculado el número de colisiones necesarias para desactivar los estados observados. Los valores obtenidos se dan en la tabla 8. Como se puede ver, los valores obtenidos son tres o cuatro veces superiores para el caso del estado 3A_2 que para el 1A_2 .

En el caso de moléculas fuertemente polares, se obtuvieron valores de σ_c mayores que los calculados mediante la teoría cinética, siendo los de las apolares del mismo orden. Para el estado 3A_2 , las moléculas polares presentan valores de σ_1 del orden de los dados en la teoría cinética, pero en cambio, para las apolares son inferiores.

Como se puede observar, existe una amplia gama de valores para las secciones eficaces σ_c y σ_1 . Tambien, se ha comprobado que las constantes de desactivación no dependen de la presión fijada de CS_2 que se utilice. En el caso del estado de vida larga que aparece inducido por colisiones y cuando se recoge la emisión del CS_2 a 5860 Å, que corresponde probablemente a un nivel vibracional más bajo (del estado 3A_2) que el observado a baja presión de CS_2 , se comprueba que posee el mismo valor de k_1 que el inicial. Esto es lo que ocurría para CS_2 puro. Este comportamiento se observa al estudiar la desactivación de 0.3 torr de CS_2 en presencia de otras sustancias.

Además del conocimiento de los valores de σ_c y σ_1 y su comparación con los dados por la teoría cinética, es muy interesante la discusión de la curva de las representaciones de Stern-Volmer observada en ciertos casos. En este trabajo se ha observado por primera vez el fenómeno de la saturación para el CS_2 , fenómeno ya puesto de manifiesto en otros casos (86-91).

Anteriormente a la primera observación experimental de una anomalía en el comportamiento de Stern-Volmer, Freed (92) había desarrollado una teoría sobre cruce entre sistemas inducido por colisiones para moléculas del tipo intermedio. Esta teoría se expresa en términos de estados mezclados y obtiene la cinética de Stern-Volmer sólo a presiones suficientemente bajas; además es capaz de predecir velocidades de desactivación que no siguen un comportamiento de Stern-Volmer a partir de un cierto valor de la presión. Esta teoría predice que τ tiene un valor límite de alta presión, independiente de la molécula desactivadora y de la presión. Este comportamiento fue observado en el estado 3B_1 del SO_2 (89), en el formaldehído (86) y en el glioxal (91). La teoría señala la importancia de los niveles rotacionales en el cruce entre sistemas, observando que a una presión suficientemente alta, los niveles rotacionales de los distin

tos niveles vibracionales del estado final de la transición están prácticamente formando un casi continuo efectivo. Esta situación equivale a encontrarse en el límite estadístico de las moléculas grandes (93-97), convirtiéndose el proceso, por encima de esta presión, en un cruce entre sistemas no afectados por las colisiones. Esta teoría general fue aplicada satisfactoriamente al caso del glicoxal (98).

En principio, cabría esperar que el efecto de saturación comenzara a producirse a presiones bastante altas. En cambio, en los estudios de la desactivación del SO_2 por CO_2 , CO y N_2 , así como en los del H_2CO , se ha observado que la región no lineal en la representación de Stern-Volmer aparece ya a presiones de 0.01 torr en ambos casos. Además, si se utilizan otras moléculas desactivadoras en estos casos, se produce la total extinción de la emisión sin que el efecto de saturación se manifieste.

En este trabajo, se ha observado la curvatura en el Stern-Volmer para el estado $^3\text{A}_2$ en el caso del CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ y O_2 , en la región de presiones estudiada. En el caso del CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ y cuando se utiliza una presión baja de CS_2 (0.01 torr) solamente se observa saturación cuando se colecta la emisión del estado $^3\text{A}_2$ a 4480 Å. En cambio, cuando se estudia la zona de emisión de 5860 Å, en el mismo rango de presiones, esta saturación no aparece.

Estas observaciones pueden explicarse por la teoría (92) ya que la densidad de estados finales disponibles para la transición no radiativa es mayor a 4480 Å que a 5860 Å. Por consiguiente, se necesitará una presión inferior de sustancia desactivadora para alcanzar el casi continuo de niveles rotacionales que predice la teoría, en el caso de que se estudien los procesos no radiativos de un nivel vibracional más elevado en energía (4480 Å). Es posible que la saturación también ocurra a 5860 Å, pero no se puede observar ya que a las pre

siones de CH_3CN o $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ necesarias, la emisión es demasiado débil para poderse detectar. Así, cuando se estudian presiones mayores de CS_2 , en la región de 5860 Å (figura 328) el aumento de la densidad de niveles ocasionado por el aumento de presión de CS_2 , hace que la saturación se pueda observar cuando se utiliza CH_3CN como desactivador. En este caso, la densidad de niveles ha aumentado suficientemente con la presión de CS_2 como para que a presiones de CH_3CN a las que la emisión se puede observar, se llegue al casi continuo necesario para que la curvatura se produzca.

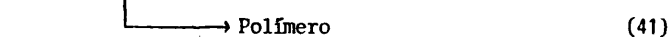
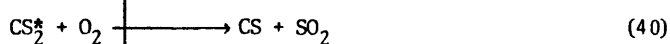
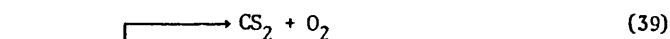
El hecho de que en el caso del CS_2 se observe este efecto para el CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ sugiere que puede estar relacionado con el elevado momento dipolar de estas sustancias.

Por otra parte, en el caso del O_2 , la curvatura en la representación de Stern-Volmer es observada, para una presión de 0.01 torr de CS_2 , en las dos zonas de emisión estudiadas (figuras 31 y 327). En este caso, es importante tener en cuenta que esta molécula tiene un espín neto distinto de cero. Para moléculas de este tipo, la teoría predice un factor extra en la capacidad de aumentar la densidad efectiva de niveles por acoplamiento espín-órbita intermolecular. En principio, se podría pensar que ésta sería la causa de la saturación cuando se utiliza O_2 . Por otra parte, se ha estudiado la desactivación por NO, molécula que también presenta un espín neto distinto de cero, y sin embargo no se observa saturación a las mismas presiones en que sí lo hace el O_2 . Debido a esto y dada la analogía de propiedades de ambas moléculas (el momento dipolar del NO es muy pequeño) es preciso buscar la explicación en otra causa. Así, hay que admitir que el mecanismo por el que se produce la saturación en el caso del O_2 es diferente al que la produce en los casos del CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$.

Una posibilidad que podría explicar este efecto del O_2 puede ser la dis-

ponibilidad de un canal de reacción entre el O_2 y el $CS_2(^3A_2)$. Este hecho, que conduce a la saturación del Stern-Volmer, se ha observado en otros casos. Así, por ejemplo, se ha observado (99) que la existencia de un canal de reacción en la desactivación del UF_6 excitado lleva a una saturación de la vida media de esta molécula, cuando se manejan sustancias que reaccionan con el UF_6^* .

Es necesario apuntar que se ha observado reacción química entre el O_2 y el CS_2 excitado a 3130 Å (100) y que el esquema propuesto es:



Por consiguiente, se puede admitir que en el caso del O_2 , la saturación se debe probablemente a la existencia de un canal reactivo entre el $CS_2(^3A_2)$ y esta molécula.

Por otra parte, en la desactivación del 1A_2 no se observa saturación en ningún caso. Esto se debe a que este estado se desactiva totalmente a presiones (0.1 torr) a las que ningún efecto es lo suficientemente eficiente como para producir la saturación.

TABLA 8. Secciones eficaces previstas por la teoría cinética y número de colisiones necesarias para desactivar los estados 1A_2 y 3A_2 cuando se recoge la emisión en las zonas de 4480 Å y 5860 Å.

Sustancia	Secciones eficaces dadas por la teoría cinética ^a $\sigma(\text{\AA}^2)$	Número de colisiones ^b			
		4480 Å		5860 Å	
		1A_2	3A_2	1A_2	3A_2
CH ₃ OH	51	0.7	0.2	1.0	0.2
C ₂ H ₅ NO ₂	89	0.8	0.2	1.0	0.2
CH ₃ CN	70	1.5	0.4	2.1	—
O ₂	49	3.2	0.9	4.8	1.0
CO ₂	56	2.7	0.8	3.3	1.0
CS ₂	62	1.6	0.5	2.4	—
NO	49	3.0	0.9	4.2	1.3
C ₁₄ C	84	3.0	0.8	3.6	1.0
C ₂ H ₅ OH	62	1.1	0.2	1.5	0.3

- a La sección eficaz prevista por la teoría cinética viene dada por $\sigma = \pi R_C^2$.
- b La frecuencia de colisiones, F, a 300 K, viene dada por $F = 7.85 \times 10^{-11} R_C^2 / \mu^{1/2}$ (colisiones $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$); el número de colisiones necesarias para desactivar un estado es igual a F/k_q .

B.2. MODELOS TEORICOS DE DESACTIVACION COLISIONAL, TRANSICIONES SIN RADIACION INDUCIDAS POR COLISIONES.

Una vez comentada la existencia de una saturación en la evolución de la vida media del estado 3A_2 del CS_2 en presencia de determinadas sustancias, vamos a pasar a la aplicación de modelos teóricos de desactivación colisional en los que se intenta relacionar las secciones eficaces de desactivación para las diferentes moléculas estudiadas con las propiedades moleculares de las mismas.

La desactivación molecular de moléculas y átomos ha sido estudiada a lo largo de muchos años (101,106). En base a estos estudios ha habido muchos intentos de parametrizar la capacidad de desactivación de las moléculas estudiadas. Así, han sido desarrollados tres modelos de transiciones sin radiación inducidas colisionalmente en orden a conseguir esta parametrización frente a propiedades moleculares tales como polarizabilidad, tamaño molecular, momento dipolar, etc.

Un primer modelo para la correlación de la eficiencia de desactivación fue el desarrollado por Rossler (43). Este modelo no está basado en un desarrollo físico riguroso, expresando solamente que la interacción responsable de la desactivación del estado excitado sería proporcional a la polarizabilidad α_Q de la molécula desactivadora y a $\mu^{1/2}$, siendo μ la masa reducida del par de colisión, integrado por la molécula P inicialmente excitada y la molécula desactivadora Q.

Posteriormente, Selwyn y Steinfeld (44) revisaron los datos

experimentales existentes concernientes a la desactivación colisional en moléculas simples y principalmente en el caso del I_2 . En este artículo se desarrolla por primera vez un modelo teórico basado en un estudio riguroso del problema mediante una interacción por fuerzas de dispersión, y llegando a una expresión que relaciona la sección eficaz de desactivación con diversos parámetros moleculares. La aplicación de este modelo al caso de la molécula de I_2 proporcionó un ajuste bastante bueno de los datos experimentales en el caso de moléculas desactivadoras no polares. En cambio, tanto en este caso del I_2 como en el de otras moléculas a ellas aplicado este modelo no correlacionaba bien los valores obtenidos de σ , para el caso de moléculas desactivadoras con momento dipolar permanente. Esto último también sucedía en el caso del modelo de Rossler. Estas sustancias polares presentaban un valor de la sección eficaz mayor que el esperado teóricamente.

Basándose en los estudios anteriores, Thayer y Yardley (45) estudiaron la desactivación del propinal ($^1A''$) por varias sustancias, tanto polares como apolares, observando que las secciones eficaces mayores parecían estar asociadas con las sustancias más polares y provenir de fuerzas de largo alcance. Tomando como base sus observaciones, pusieron de manifiesto que la desactivación era el resultado de una transición permitida por el sp^n , proponiendo un modelo simplificado para transiciones sin radiación inducidas por colisiones desde un estado electrónico excitado hasta un casi continuo de niveles vibracionales de otro estado electrónico de la misma molécula P. Hasta el desarrollo de este tercer modelo no se ha

bían llevado a cabo estudios sistemáticos de desactivación por moléculas polares, aunque ya se había pensado en la importancia de las interacciones electrostáticas de largo alcance en tales procesos.

Este último modelo ajustaba muy bien, tanto para moléculas polares como para apolares, los datos experimentales obtenidos por estos autores, así como los anteriormente obtenidos en el caso del I_2 (44), sugiriendo que podría ser aplicable a otros muchos sistemas. Después, estos mismos autores realizaron un estudio exhaustivo de la molécula de propinal (107) llegando a la conclusión de que la desactivación de esta molécula era el resultado de un cruce entre sistemas, modificando el modelo para permitir su aplicación a transiciones prohibidas por el espín.

Posteriormente, estos tres modelos de desactivación han sido aplicados únicamente en algunos casos (108,109) y siempre para la desactivación de estados singletes. Así, Beyer y Lineberger (109) estudiaron la desactivación del estado 1A_u del glioxal por varias sustancias, aplicando estos modelos de desactivación colisional. Ellos observaron, al igual que Thayer y Yardley la buena correlación de los dos primeros para el caso de moléculas sin momento dipolar permanente, así como el buen cumplimiento en general, del tercero tanto para polares como apolares.

Por lo tanto, como un intento de generalizar algo más estos modelos, así como debido a la importancia de estudiar la validez de los mismos en cuanto a predecir valores de σ , los hemos aplicado a nuestros datos experimentales de desactivación de los estados

1A_2 y 3A_2 del CS_2 . Por otra parte, hasta ahora no se conoce ningún caso de la aplicación del modelo de Thayer y Yardley a la desactivación colisional de un estado triplete, como lo es el 3A_2 . Además, ya que parece bien establecido el hecho de la existencia de una relajación vibracional en el estado 1A_2 así como en el 5A_2 , hemos aplicado los modelos anteriores a los datos de desactivación obtenidos en las dos zonas de emisión estudiadas, 4480 Å y 5860 Å, para comparar los resultados obtenidos en ambas regiones.

Por todo ello, en primer lugar se comentan las partes más interesantes de los dos modelos más perfeccionados y se muestran las relaciones obtenidas por ellos entre la sección eficaz de desactivación y los parámetros moleculares de las sustancias desactivadoras.

B.2.a. Teoría de Thayer y Yardley.

El hecho de que las sustancias apolares presenten valores de σ relativamente pequeños comparados con los mostrados por moléculas polares, como sucede en el caso del CS_2 , sugiere que la desactivación se debe a interacciones de largo alcance entre la molécula excitada y el momento dipolar permanente de las sustancias polares, así como a interacciones de corto alcance causadas por fuerzas de dispersión. Estas ideas se utilizan para desarrollar este modelo basado sólo en interacciones dipolo-dipolo de largo alcance.

Consideremos una colisión entre una molécula excitada elec

trónicamente P y una sustancia polar o no polar Q. Se puede suponer que la molécula P se describe por funciones de onda electrónicas de B-O, ψ_n y vibracionales χ_n^v , correspondientes a energías E_n^v . La molécula P se prepara inicialmente en el estado molecular $|\psi_i \chi_i^n\rangle$. Supongamos que existe un "casi continuo" de estados vibracionales con la misma energía que el estado inicial, y que estos estados vibracionales pueden describirse por una función de onda $|\psi_f \chi_f^f\rangle$, donde ψ_f corresponde a un estado electrónico de P y χ_f^f es una función de onda vibracional efectiva. Este último conjunto de estados se caracteriza por una densidad efectiva de estados ρ , y ψ_f puede ser bien el estado fundamental de la molécula o un estado excitado cercano, más bajo en energía que el ψ_i .

Este modelo considera solamente moléculas Q que no tienen estados electrónicos disponibles para transferencia de energía desde P. Es decir, si el estado interno de Q antes de la colisión es $|\phi_i\rangle$, el estado después de la misma será también $|\phi_i\rangle$, con una energía ϵ_i .

A distancias intermoleculares grandes, el sistema inicial vendrá descrito por la función de onda total $|\bar{\Psi}_i\rangle = |\psi_i \chi_i^n \phi_i\rangle$, siendo la función de onda final después de la colisión, $|\bar{\Psi}_f\rangle = |\psi_f \chi_f^f \phi_i\rangle$.

Por otra parte, para calcular la velocidad de transición K de $|\bar{\Psi}_i\rangle$ a $|\bar{\Psi}_f\rangle$, dado el potencial de interacción V, es preciso conocer $|\langle \bar{\Psi}_i | V | \bar{\Psi}_f \rangle|^2$, ya que la regla de Fermi para una distancia intermolecular dada R, viene dada por:

$$K = 2\pi h^{-1} \rho | \langle \Psi_i | V | \Psi_f \rangle |^2 \quad (42)$$

En este modelo se considera solamente la interacción dipolo-dipolo instantánea, que es la que se supone va a dominar. Esta interacción dipolo-dipolo viene dada, según Buckingham (110) por:

$$V = - \sum_{\alpha, \beta} T_{2\alpha\beta} \mu_{\alpha P} \mu_{\beta Q} \quad (43)$$

Para calcular el elemento de matriz $\langle \Psi_i | V | \Psi_f \rangle$, se lleva a cabo un desarrollo de perturbaciones, observándose que el primer término del mismo será distinto de cero si lo son el elemento de matriz del momento de la transición $(D_P^{if})_\alpha$, el momento dipolar de Q, D_Q , y el factor de Franck-Condon, F_{if} . Este término será el predominante en el caso de moléculas polares. Así, en este caso, el momento dipolar permanente de Q mezcla los estados inicial y final de P, permitiendo que se lleve a cabo la transición.

Por otra parte, si la molécula Q no tiene momento dipolar permanente, este primer término se hace cero, predominando en este caso el segundo. Este segundo término representa tanto las interacciones de inducción como las de dispersión, aunque se supone que la inducción es menos importante que la interacción de dispersión. Por lo tanto, en el caso de moléculas apolares predomina este segundo término del desarrollo.

A partir de los valores de las velocidades de transición obtenidas de cada uno de estos dos términos del desarrollo de per

turbaciones (K^I y K^{II} respectivamente), se pueden obtener (45) las secciones eficaces medias $\langle \sigma \rangle$ para ambos casos, llegando a las relaciones finales:

$$\begin{aligned} \langle \sigma^I \rangle &= \pi^{7/2} (72h^2 kT)^{-1/2} \left[\rho F_{if} (D_p^{if})^2 \right] \left[\mu^{1/2} D_Q R_c^{-3} \right] \\ &+ \langle \sigma^I(b < R_c) \rangle \end{aligned} \quad (44)$$

y

$$\begin{aligned} \langle \sigma^{II} \rangle &= 0.386 \pi^{5/2} (2h^2 kT)^{-1/2} \left[\rho F_{if} (a_p^{if})^2 \right] \times \\ &\left[\mu^{1/2} \frac{(I_P I_Q)^2}{(I_P + I_Q)^2} \alpha_Q^2 R_c^{-9} \right] + \langle \sigma^{II}(b < R_c) \rangle \end{aligned} \quad (45)$$

donde μ es la masa reducida del par de colisión, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, (a_p^{if}) es un elemento de matriz de la polarizabilidad para P entre los estados Ψ_i y Ψ_f , I_P e I_Q son los potenciales de ionización de P y Q respectivamente y R_c es el diámetro de Lennard-Jones para el par de colisión. $\langle \sigma^I(b < R_c) \rangle$ y $\langle \sigma^{II}(b < R_c) \rangle$ son las contribuciones a $\langle \sigma^I \rangle$ y $\langle \sigma^{II} \rangle$ para valores del parámetro de impacto, b , menores que R_c .

Como vemos, estas dos últimas ecuaciones nos dan expresiones simples que relacionan la sección eficaz de desactivación σ con propiedades moleculares que pueden conocerse experimentalmente. La ecuación 45 para sustancias apolares puede escribirse también como:

$$\sigma = A\mu^{1/2} I_P^2 I_Q^2 (I_P + I_Q)^{-2} \alpha_Q^2 R_C^{-9} + C \quad (46)$$

donde A es una constante para un estado excitado determinado y C es la contribución a σ para $b < R_C$. Se supone que C no depende de la sustancia desactivadora.

En moléculas polares pueden existir contribuciones a la desactivación, correspondientes a $\langle \sigma^I \rangle$ y a $\langle \sigma^{II} \rangle$, obteniéndose así una sección neta, σ , suma de las dos anteriores. También, en este caso se supone que la contribución a $\langle \sigma^I \rangle$ para $b < R_C$ es despreciable, dadas las grandes secciones eficaces observadas en moléculas polares. Por lo tanto, en este caso, se puede escribir:

$$\sigma = A\mu^{1/2} I_P^2 I_Q^2 (I_P + I_Q)^{-2} \alpha_Q^2 R_C^{-9} + B\mu^{1/2} D_Q R_C^{-3} + C \quad (47)$$

donde B es un parámetro ajustable para correlacionar las moléculas polares con las apolares.

Por comodidad, escribiremos a partir de ahora la ecuación 46 como:

$$\sigma = AX + C \quad (48)$$

siendo $X = \mu^{1/2} I_P^2 I_Q^2 (I_P + I_Q)^{-2} \alpha_Q^2 R_C^{-9}$.

También, la ecuación 47 se puede escribir como:

$$\sigma = AX + BY + C \quad (49)$$

donde $Y = \mu^{1/2} D_{QC}^2 R^{-3}$.

Extensión del modelo al caso de transiciones prohibidas por el spín.

Con el objeto de ampliar el modelo anterior, Thayer y Yardley (107) consideraron transiciones desde un estado $|\psi_i^s\rangle = |\psi_i^s \chi_i^n \phi_i\rangle$ a $|\psi_f^s\rangle = |\psi_f^s \chi_f^f \phi_i\rangle$, donde $s=s'$ son las multiplicidades de los estados electrónicos.

En esta ampliación, la perturbación intramolecular H_{so} , debida a acoplamiento spín-órbita se suma al hamiltoniano que perturba los estados de spín puro:

$$H' = V + H_{so} \quad (50)$$

Análogamente al caso anterior, se realiza un desarrollo de perturbaciones, observándose que el primer término de este desarrollo difiere del dado por el modelo anterior en el factor:

$$\left[(D_p^{kf})^2 / (D_p^{if})^2 \right] (S^{ik})^2 (E_i^0 - E_k^0)^{-2} \quad (51)$$

en donde $S^{ik} = \langle \psi_i^s | H_{so} | \psi_f^{s'} \rangle$

Si el factor $(D_p^{kf})^2 (S^{ik})^2 (E_i^0 - E_k^0)^{-2}$ es suficientemente pequeño, el modelo desarrollado en (107) es aplicable en casos tales como el glioxal y propinal, donde la desactivación colisional del estado singlete excitado conduce a la población de un estado triplete. En ambos casos, se ha comprobado el cumplimiento de las ecuaciones 48 y 49.

En el caso de las moléculas no polares, la teoría modificada obtiene una dependencia lineal de σ con el parámetro $\mu^{1/2} I_P I_Q (I_P + I_Q)^{-1} \alpha_Q^2 R_c^{-3}$. Esta última dependencia ha sido comprobada en el caso del glioxal (1A_u) (109).

B.2.b. Teoría de Selwyn y Steinfeld.

J.E.Selwyn y J.I.Steinfeld desarrollaron un modelo, basándose en los resultados de predisociación colisional para la molécula de I_2 ; supusieron interacciones de Van der Waals (44), entre la molécula excitada y la desactivadora, considerando la colisión como una perturbación dependiente del tiempo en el hamiltoniano del sistema.

En este modelo, se utilizan funciones de onda análogas a las utilizadas en el descrito anteriormente. Así, el estado inicial del sistema vendría descrito por la función de onda total $\Psi_i = \Psi_P(r, R, R_1) \Psi_Q(r, R)$, donde Ψ_P es la función de onda de la molécula excitada, Ψ_Q la de la molécula desactivadora Q, r las coordenadas electrónicas y R_1 la distancia intermolecular. R es la distancia interatómica en el caso del I_2 . Análogamente, el estado final del sistema, después de la colisión vendrá descrito por las funciones de onda correspondientes.

Este modelo se basa en una interacción por fuerzas de dispersión, utilizando un potencial V , que viene dado por:

$$V(r, R_1) = -\frac{e^2}{R_1^3} (X_P X_Q + Y_P Y_Q - 2Z_P Z_Q) \quad (52)$$

donde X_P es igual a $\sum_i x_{Pi}$.

Análogamente al modelo de Thayer y Yardley, se calcula una expresión para la sección eficaz de desactivación en función de parámetros moleculares conocidos, mediante el cálculo del valor de $|\langle \psi_i | V | \psi_f \rangle|^2$ y la aplicación de la regla de Fermi dada por la ecuación 42.

Se obtiene para $|\langle \psi_i | V | \psi_f \rangle|^2$ el valor de $3e^2 I_{Q^{\alpha}Q^A} / 2R_C^6$, donde A es una constante que depende de la molécula P y R_C , el diámetro de colisión de Lennard-Jones.

A partir de este valor, como se demuestra en (44), se llega a la expresión:

$$\sigma = \frac{12\pi^{7/2}}{15h(8kT)^{1/2}} \rho F_{if} \frac{e^2 I_{Q^{\alpha}Q^A}}{R_C^3} \quad (53)$$

o bien:

$$\sigma = D \frac{I_{Q^{\alpha}Q^A}^{1/2}}{R_C^3} \quad (54)$$

en donde D es una constante del estado inicialmente excitado y en la cual está el término ρ , que mide la densidad efectiva de estados, ya definida en el modelo anterior.

Este modelo de desactivación fue desarrollado en principio para explicar la predisiociación colisional del I_2 , pero también es

extensible a otras moléculas, aunque la transición no radiativa no conduzca a un estado disociativo. Así, en este último caso, el estado final es discreto, pero puede haber un "casi continuo" de niveles vibracionales disponibles para la transición. El cumplimiento de la ecuación (54), se ha observado en el caso de moléculas tales como CO (108), propinal (44), glioxal (109), etc., cuando las moléculas desactivadoras utilizadas no tiene momento dipolar permanente, siendo el estado final de la transición un estado estable y no uno repulsivo.

Este último modelo, también supone que no hay cambio en el estado electrónico de Q, antes y después de la colisión (transferencia de energía electrónica intermolecular).

B.3. APLICACION DE LOS MODELOS DE DESACTIVACION COLISIONAL A LOS ESTADOS 1A_2 Y 3A_2 .

En esta parte de la memoria, se describe la aplicación de los modelos de desactivación antes desarrollados, a nuestras medidas experimentales de la sección eficaz σ , que se dan en la tabla 3, y se discuten los resultados obtenidos.

En primer lugar, en la tabla 9, se muestran las constantes moleculares tales como momento dipolar, polarizabilidad, diámetro de Lennard-Jones y potencial de ionización de todas las sustancias utilizadas, para las cuales σ se ha medido.

Con estas constantes moleculares, se ha calculado, para cada modelo, el parámetro correspondiente del cual depende σ .

TABLA 9. Constantes moleculares de las sustancias estudiadas.

Sustancia	Momento dipolar ^a	Polarizabilidad	Diámetro de L-J	Potencial de ionización ^a
	$D_Q(D)$	$\alpha_Q(\text{\AA}^3)$	$\sigma_{LJ}(\text{\AA})$	$I_Q(\text{ev})$
O_2	0	1.61 ^b	3.433 ^d	12.06
$C_2H_5NO_2$	3.65	10 ^c	6.2 ^c	10.88
CS_2	0	8.78 ^b	4.44 ^d	10.08
CO_2	0	2.66 ^b	3.996 ^d	13.77
NO	0.153	1.76 ^b	3.47 ^d	9.25
CH_3OH	1.70	3.32 ^c	3.585 ^d	12.3
Cl_4C	0	10.53 ^b	5.881 ^d	11.48
C_2H_5OH	1.69	5.11 ^c	4.455 ^d	11.0
CH_3CN	3.92	4.59 ^c	5.0 ^c	12.2

- a Datos obtenidos de la referencia 113.
- b Valores calculados a partir de los índices de refracción en fase gaseosa dados en 113.
- c Datos obtenidos de la referencia 109.
- d Valores dados en 59.

Se han aplicado estos modelos a los datos obtenidos a 4480 Å y a 5860 Å, con el objeto de comparar los resultados obtenidos en ambos casos.

B.3.a. Aplicación del modelo de Rossler.

Como se expresó anteriormente, Rossler propuso que el valor de σ es proporcional al valor de α_Q y a la duración de la colisión, la cual también es proporcional a $\mu^{1/2}$, es decir:

$$\sigma \propto \alpha_Q \mu^{1/2} \quad (55)$$

Por consiguiente, hemos calculado los valores del parámetro $\alpha_Q \mu^{1/2}$ mediante los datos dados en la tabla 9, para todos los casos en los que σ ha sido determinada.

En la tabla 10 se pueden observar los valores de este parámetro. En la figura 4.3 se observa la representación de los valores experimentales de la sección eficaz de desactivación en función del parámetro de Rossler, tanto para el estado 1A_2 como para el 3A_2 , cuando la emisión se recoge a 4480 Å. Una representación análoga a esta, cuando la emisión se detecta en la zona de 5860 Å, se muestra en la figura 4.4, también para ambos estados.

Como se puede observar en ellas, la correlación entre σ y $\alpha_Q \mu^{1/2}$ no es demasiado buena en el caso de moléculas apolares, aunque existe una cierta correlación en todos los casos. Por otra parte, para las moléculas polares, se observa una sección eficaz σ , mayor de la que cabría esperar.

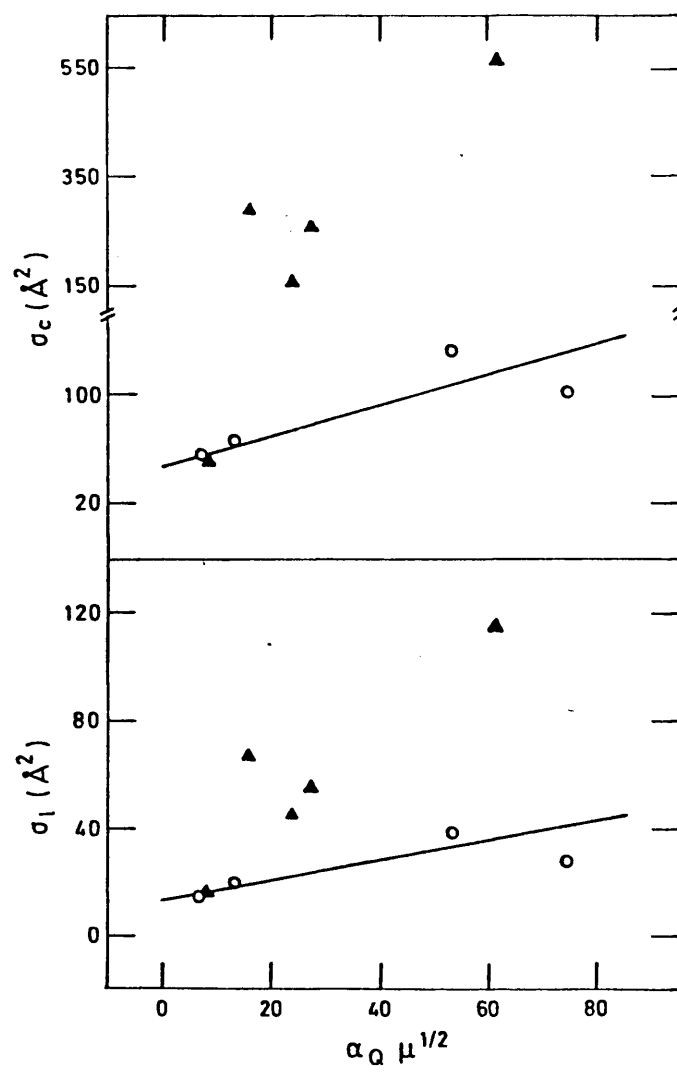


FIGURA 4.3

19h

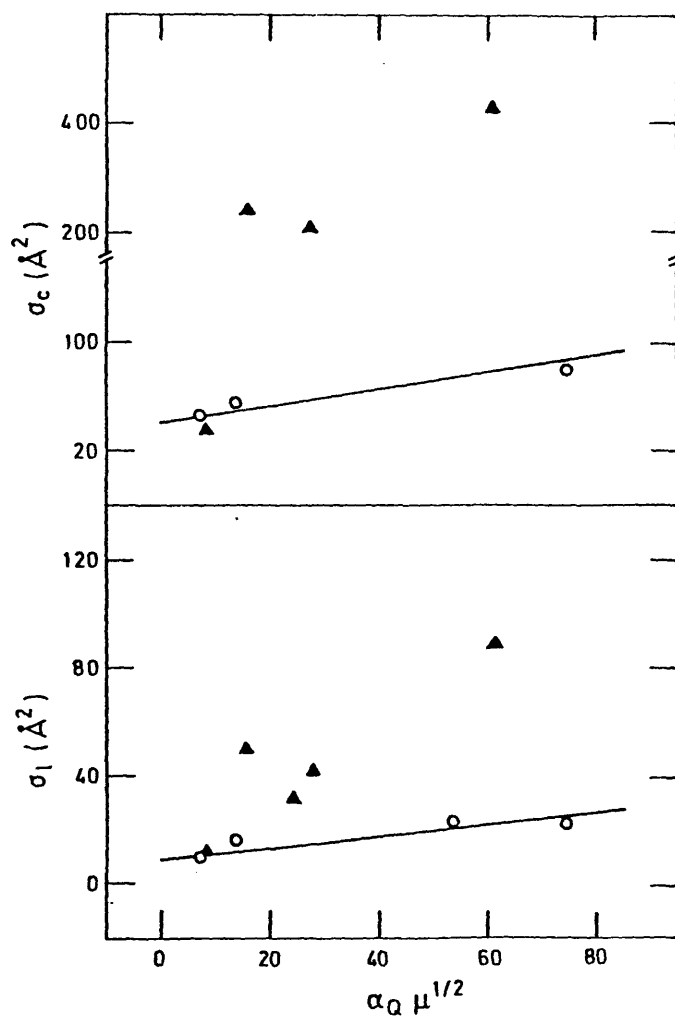


FIGURA 4.4

Esta misma situación se produce en las medidas de desactivación del propinal y glioxal citadas anteriormente.

B.3.b. Aplicación del modelo de Selwyn y Steinfeld.

Análogamente al caso anterior, para observar la correlación existente con el parámetro $\mu^{1/2} I_{QQ}^{\alpha} R_c^{-3}$ dado por la ecuación 54, se han calculado los valores del mismo para cada sustancia. Estos valores se tabulan en la tabla 10.

En la figura 4.5 se han representado los valores de σ , cuando se recoge la emisión a 4480 Å, para los estados 1A_2 y 3A_2 , y en la figura 4.6, cuando la emisión del CS₂ está centrada a 5860 Å. Como se puede observar en estas figuras, análogamente a cuando se utiliza el parámetro de Rossler, existe una cierta correlación entre los valores experimentales de σ para el caso de moléculas sin momento dipolar permanente. Las moléculas con momento dipolar permanente elevado presentan secciones eficaces de desactivación mucho más altas que las apolares. Se observa también que para el NO, la correlación es bastante buena con las sustancias apolares, debido a su pequeño momento dipolar (0.153 Debyes).

La falta de correlación en estos dos modelos anteriores para las sustancias polares, se debida a que la interacción que provoca la desactivación del CS₂ excitado no se debe solamente a fuerzas de dispersión, como considera el modelo de Selwyn y Steinfeld.

TABLA 10. Parámetros de los modelos de Rossler y Selwyn-Steinfeld para las sustancias desactivadoras.

Sustancia	$\alpha_Q \mu^{1/2}$	$\mu^{1/2} I_Q \alpha_Q R_c^{-3}$
O ₂	7.6	1.5
C ₂ H ₅ NO ₂	61.4	4.4
CS ₂	54.1	6.2
CO ₂	14.0	2.6
NO	8.2	1.2
CH ₃ OH	15.7	3.0
C ₁₄ C	75.1	6.3
C ₂ H ₅ OH	27.3	3.4
CH ₃ CN	23.7	2.8

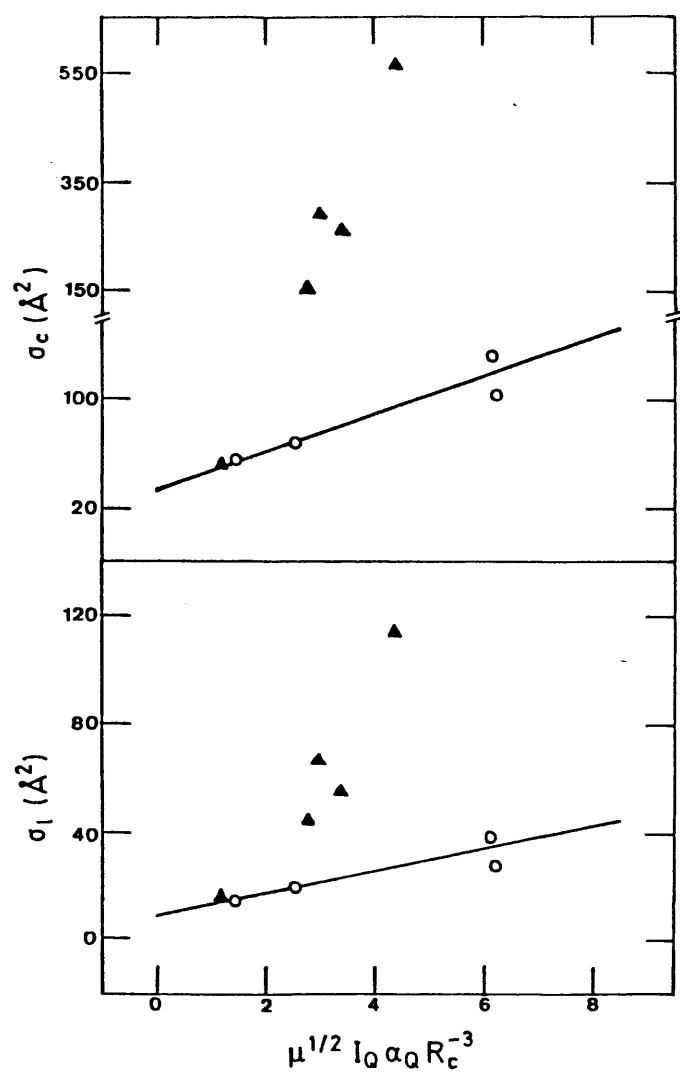


FIGURA 4.5

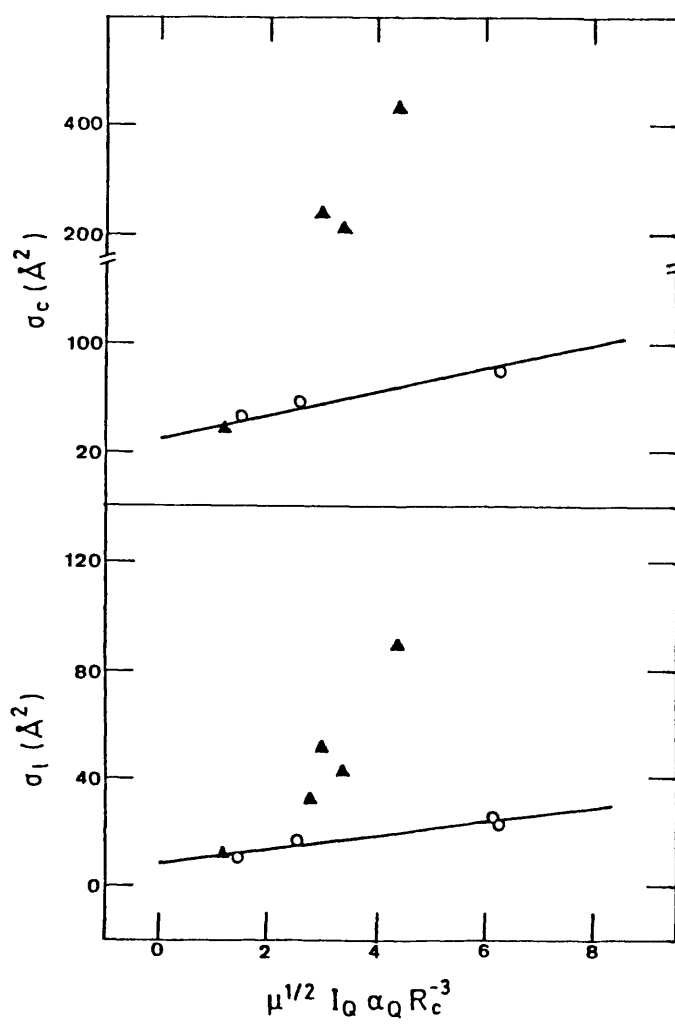


FIGURA 4.6

3.3.c. Aplicación del modelo de Thayer y Yardley.

Se ha aplicado el modelo propuesto por estos autores y descrito anteriormente, a los datos experimentales obtenidos en este trabajo. Así, en primer lugar, se han calculado los valores del parámetro de dispersión X para las sustancias estudiadas. En las figuras 4.7 y 4.8 se pueden observar las representaciones de las secciones eficaces en función de los valores de X dados en la tabla 11, para los estados 1A_2 y 3A_2 , cuando la emisión se recoge a 4480 Å y a 5860 Å respectivamente. Como se puede observar en ambas figuras, al igual que los modelos anteriores, la interacción por fuerzas de dispersión (ecuación 48) es capaz de correlacionar las secciones eficaces de las sustancias apolares y el NO. En cambio, las sustancias con un valor de D_Q alto, poseen secciones eficaces elevadas, que no muestran correlación. Utilizando la ecuación 48, se han obtenido los valores de A y C de estas representaciones, los cuales se pueden ver en la tabla 12.

Como ya se comentó anteriormente, A es un factor que depende de la densidad de estados finales, ρ , en la transición no radiativa que tiene lugar en la desactivación colisional, y C es la sección eficaz de desactivación para parámetros de impacto $b < R_c$. Se supone que C no depende de la sustancia desactivadora.

Como puede observarse en la tabla 12, el valor de A es mayor cuando la emisión se detecta en la zona de 4480 Å que cuando la detección se realiza en la zona de mayor λ , tanto para el estado 1A_2 como para el 3A_2 . Esto significa que la densidad de estados es ma

yor a 4480 Å que a 5860 Å, resultado que indica que las emisiones estudiadas se producen desde dos niveles vibracionales diferentes, tanto en el estado 1A_2 como en el 3A_2 .

A esta misma conclusión se puede llegar observando los valores de C a ambas longitudes de onda. Así, si la emisión proviniera de un mismo nivel vibracional, sería lógico encontrar un mismo valor de $\sigma(b < R_c)$ en ambas zonas de emisión. Como se observa, también los valores de C son mayores a 4480 Å que a 5860 Å, para ambos estados. Por lo tanto, de este estudio, también se puede concluir que la emisión se verifica, en ambos estados, desde niveles vibracionales más altos cuando ésta es detectada a 4480 Å que cuando lo es a 5860 Å.

Una vez conocidos los valores de A y C, se han representado las secciones eficaces en función del parámetro $AX+BY+C$ definido en la ecuación 49.

Los valores del factor ajustable B que se han utilizado para la correlación de las moléculas polares con las apolares, se tabulan en la tabla 12.

Las representaciones de σ frente a $AX+BY+C$ en escala logarítmica, se muestran en las figuras 4.9 y 4.10, para 4480 Å y 5860 Å respectivamente. Los valores calculados del parámetro Y, que tiene en cuenta el momento dipolar permanente de la molécula desactivadora, se recogen en la tabla 11.

El factor $AX+BY+C$ tiene en cuenta, según este modelo, además de la interacción por fuerzas de dispersión, la interacción de largo alcance de la molécula de CS_2 excitada con el momento dipolar permanente de la sustancia que lo posee.

Como se puede observar en las figuras 4.9 y 4.10, existe un buen ajuste de los datos experimentales a la recta de pendiente unidad que predice la teoría; el CH_3CN supone una excepción. El anómalo comportamiento de esta molécula en otras partes de este trabajo, ya ha sido comentado, y en lo referente a su capacidad de desactivación, se ha observado también en otros trabajos, que presenta valores de σ menores de los que cabría esperar, dado su elevado momento dipolar. Esto último se discutirá posteriormente.

A excepción de este caso, podemos afirmar, que existe un buen cumplimiento de la teoría desarrollada por Thayer y Yardley (45), interpretándose la desactivación colisional de los estados $^1\text{A}_2$ y $^3\text{A}_2$ del CS_2 como transiciones no radiativas a otro estado electrónico. Estas estarían inducidas por interacciones del tipo de fuerzas de dispersión con moléculas apolares (tales como CS_2 , O_2 , CO_2 y Cl_4C) y por interacciones, tanto de dispersión como dipolo-dipolo para moléculas con momento dipolar permanente (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etc.).

Por otra parte, la relación de los valores de A para los estados $^1\text{A}_2$ y $^3\text{A}_2$, para una misma zona de emisión, está de acuerdo con la mayor densidad de estados finales que cabe esperar en la desactivación del singlete con respecto a la del triplete, al tener este último una energía más baja.

Por otro lado, ha quedado bien establecido en esta memoria, el hecho de que en el CS_2 , tanto la desactivación del estado $^1\text{A}_2$ como del $^3\text{A}_2$ transcurre vía un proceso prohibido por el spín. Sin embargo, se acaba de demostrar la validez del modelo de Thayer y

Yardley desarrollado para transiciones permitidas, para predecir los resultados experimentales del CS_2 .

Esta misma situación se produce en el caso de la desactivación del glioxal (109) y del propinal (107) que se dan a través de un proceso prohibido por el spfn , pero sin embargo, los resultados experimentales se ajustan a este modelo. Tanto en estos casos como en el del CS_2 , ésto se debe probablemente al pequeño valor del factor $(D_p^{kf})^2 (S_i^{ik})^2 (E_i^0 - E_k^0)^{-2}$ en que difiere la teoría ampliada para transiciones prohibidas, de la inicialmente desarrollada por estos autores. Por otra parte, es importante mencionar que nuestros valores de σ correlacionan también las sustancias apolares mediante el parámetro $\mu^{1/2} I_p I_Q (I_p + I_Q)^{-1} \alpha_Q^2 R_c^{-3}$ dado en la teoría modificada. Las moléculas polares no se correlacionan mediante este parámetro, como era de esperar.

En resumen, la correlación es bastante buena en los tres modelos para el caso de moléculas apolares, pero la interacción con polares sólo es parametrizada por el modelo de Thayer y Yardley. Así, este último modelo es importante como medio para predecir el valor de σ de una cierta sustancia, así como para detectar comportamientos anómalos en la capacidad de desactivación, como en el caso del CH_3CN . En cuanto al comportamiento del CH_3CN en la desactivación del CS_2 , es necesario decir que el pequeño valor de σ presentado por esta molécula, a pesar de su elevado valor de D_Q (3.92 Debyes), no tiene aún explicación teórica.

En la molécula de glioxal (109), también se ha observado este valor anómalo de σ para el CH_3CN . Beyer y Lineberger atribuye

ron este efecto a la existencia de un límite aparente en la eficiencia de desactivación, sugiriendo que sólomente habría una buena correlación en moléculas con eficiencia menor que este límite. Así, moléculas que presentan interacciones muy fuertes con la molécula excitada, como el CH_3CN , podrían tener σ menores de las predichas y no mostrar correlación.

Basándonos en nuestro estudio, se puede pensar que la conclusión de estos autores podría ser errónea. Estos autores sugieren un límite en la desactivación, debido a que algunas moléculas que estudiaron coincidían en el valor de σ y no se encontró ninguna con un valor mayor. Una de ellas era el CH_3CN , al cual correspondería, por su valor de $AX+BY+C$, un valor mucho mayor de σ , del obtenido experimentalmente. En cambio, en este trabajo, se presentan tres casos de moléculas (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) con un valor de σ mayor que el del CH_3CN . Esto implica que la conclusión dada en (109) probablemente sea errónea y se debería únicamente a que estos autores no estudiaron sustancias con valores de σ notablemente mayores que el del CH_3CN , como se ha hecho para el CS_2 .

El comportamiento del CH_3CN ha sido también comentado por Freed (91) y este autor sugiere que esta anomalía podría ser debida al elevado momento cuadrupolar de esta sustancia, el cual podría quizás ser más importante que el dipolar en la desactivación de estas moléculas y, no es contemplado por los modelos anteriores. Entonces, el modelo de Thayer y Yardley asignaría al CH_3CN un valor del parámetro $AX+BY+C$ mayor que el que le correspondería realmente.

TABLA 11. Valores de los parámetros X e Y del modelo de Thayer-Yardley para las sustancias desactivadoras.

Sustancia	$X \cdot 10^3$	Y
O_2	1.64	0
$C_2H_5NO_2$	4.92	0.543
CS_2	17.99	0
CO_2	3.01	0
NO	1.41	1.7×10^{-3}
CH_3OH	5.95	0.212
Cl_4C	8.78	0
C_2H_5OH	5.69	0.174
CH_3CN	2.85	0.754

TABLA 12. Valores de las constantes A y C del modelo de Thayer-Yardley (obtenidas de las representaciones en función del parámetro X) y del parámetro B.

λ_{em} (Å)	Estado electrónico excitado	A	B	C
4480	1A_2	4857	1000	50
	3A_2	1385	200	14
5860	1A_2	3846	8000	40
	3A_2	944	150	12

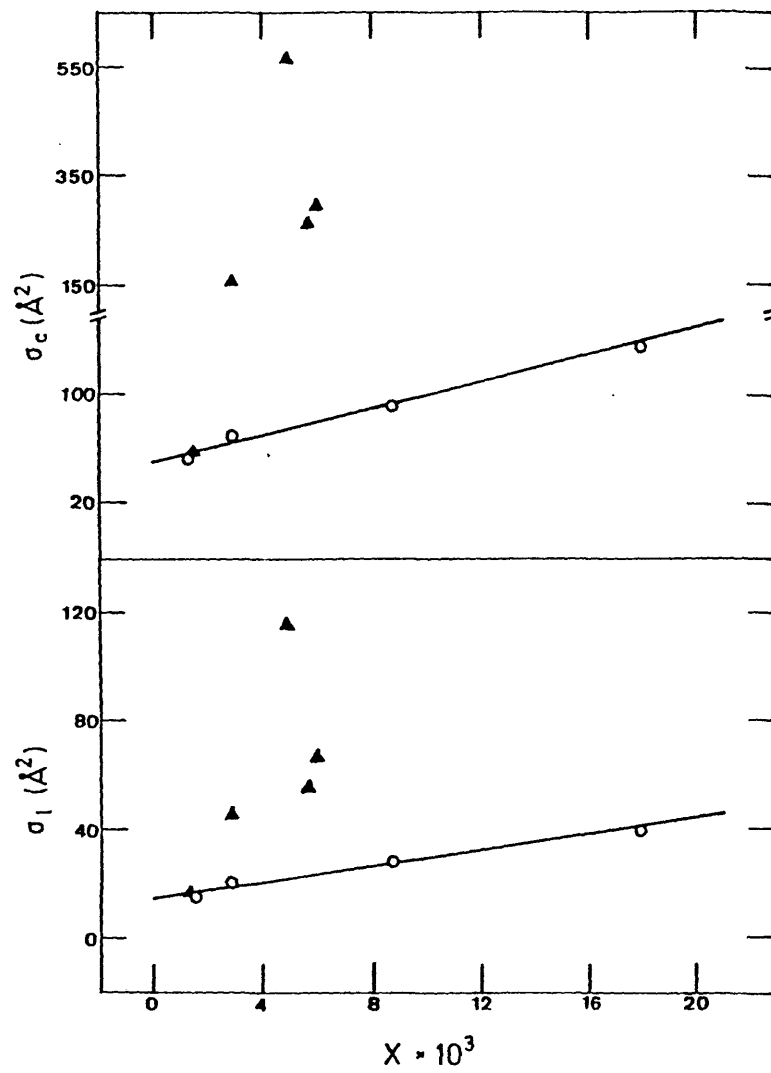


FIGURA 4.7

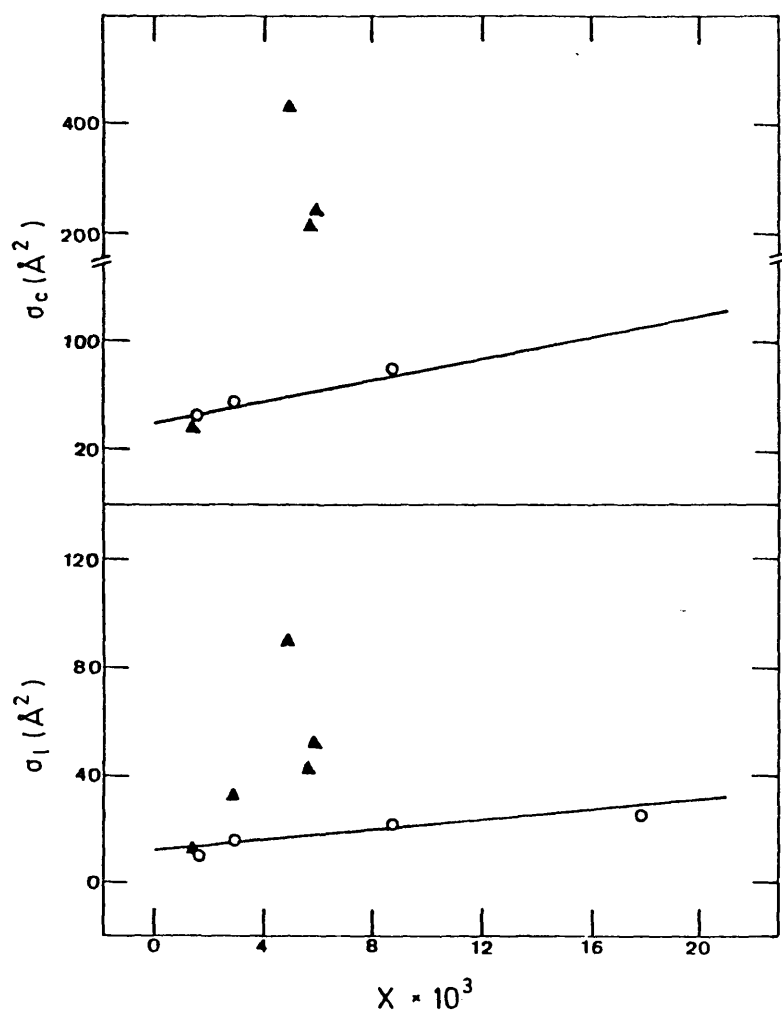


FIGURA 4.8

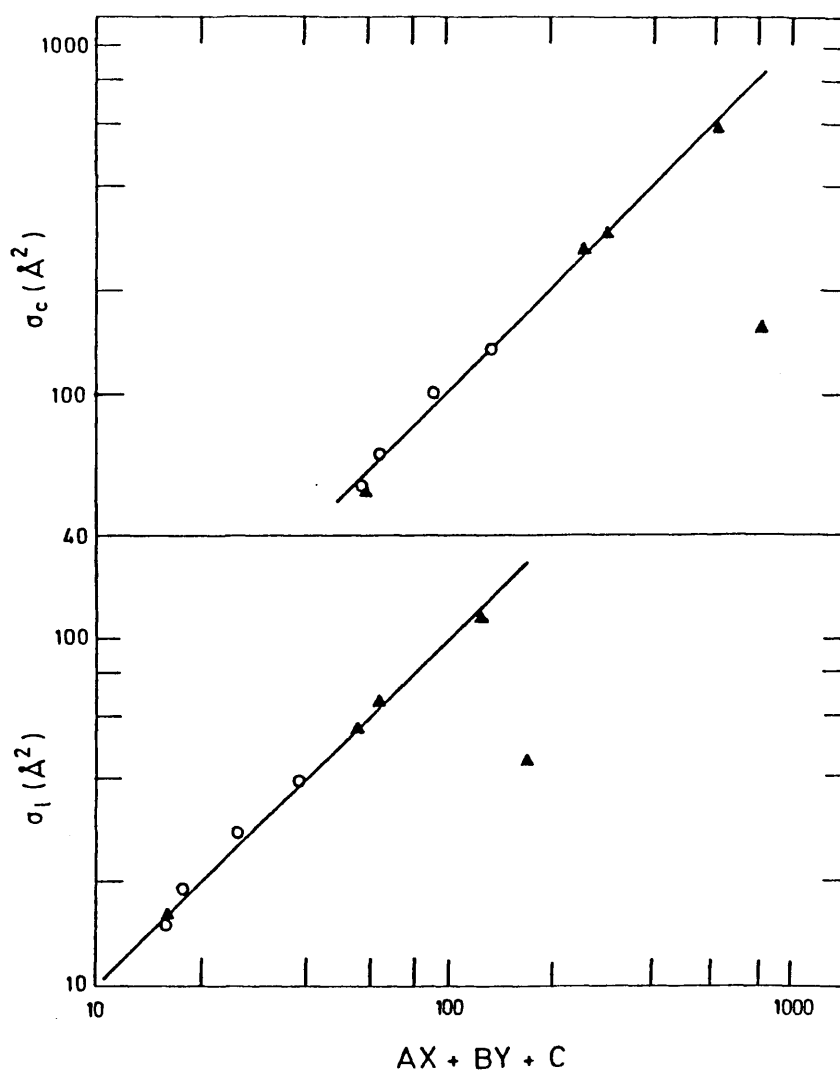


FIGURA 4.9

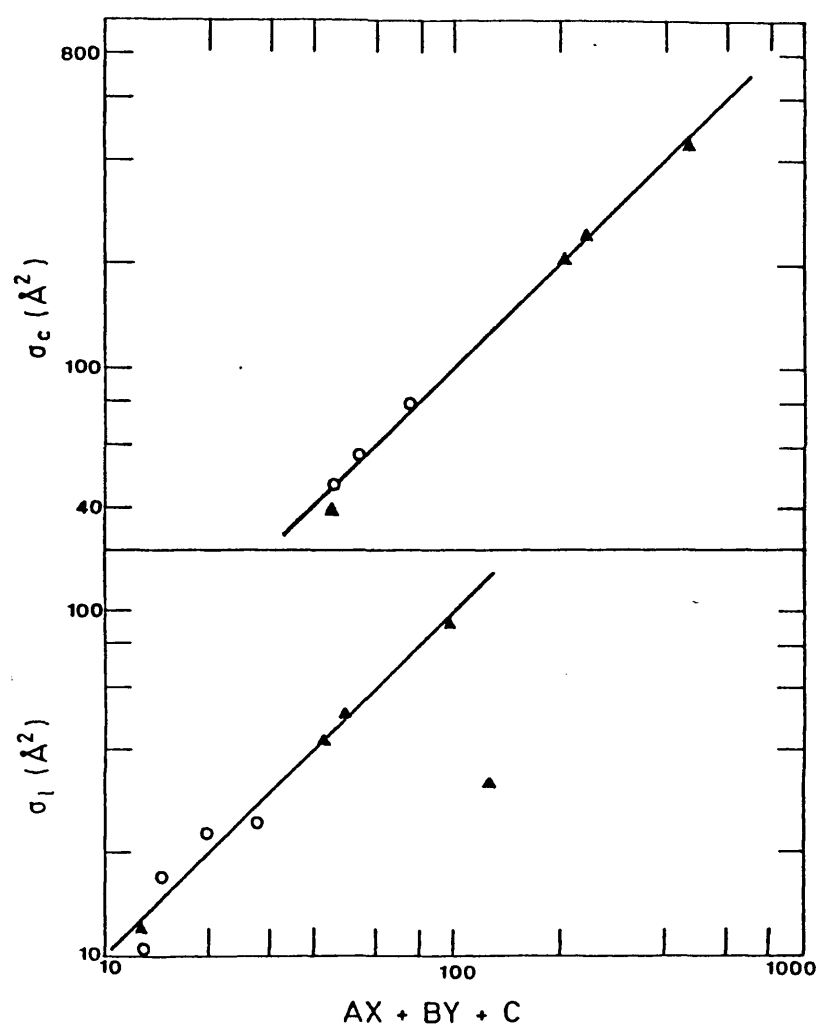


FIGURA 4.10

C. ESTUDIO CINETICO DE LA FORMACION DEL AEROSOL.

C.1. PRESION DE BARRERA.

Como ya se expresó en el capítulo III, existe una presión de CS_2 por debajo de la cuál no se da la aparición de partículas sólidas, aún después de largos tiempos de irradiación. En un trabajo anterior, K.Ernst y J.J.Hoffman (46) observaron también este valor límite de la presión o presión de barrera p_0 y sus medidas demostraron que dependía de la intensidad de la radiación I , del radio del haz de radiación R_0 y del radio de la célula R .

Estos autores consideraron que era necesaria una concentración mínima n_0 de producto de reacción para la formación de partículas de aerosol, y que la concentración de este producto de reacción, n , obedece a la ecuación de difusión no homogénea:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \nabla^2 n = KpI \quad , \text{ para } r \leq R_0 \quad (56)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \nabla^2 n = 0 \quad , \text{ para } R_0 < r < R \quad (57)$$

con la condición de que $n=0$ cuando $r=R$ (desactivación con la pared).

r es la distancia al eje de la célula, p es la presión de CS_2 , K es una constante de proporcionalidad y D es el coeficiente de difusión del producto de la reacción en el CS_2 gaseoso.

Si n es constante en el eje de la célula, se tiene para $r \leq R_0$ y para el estado estacionario ($\partial n / \partial t = 0$) :

$$n(r) = R_0^2 [1 + 2\ln(R/R_0) - \tau^2/R_0^2] KpI/4D \quad (58)$$

obteniéndose para la presión de barrera:

$$R_0^2 [1 + 2\ln(R/R_0)] Kp_0 I/4D = n_0 \quad (59)$$

o bien :

$$Grp_0^2 = \text{cte.} \quad (60)$$

donde G es un factor geométrico que vale $(2R_0)^2 [1 + 2\ln(R/R_0)]$ y τ es la relación I/I_0 , siendo I_0 el valor máximo de la intensidad de radiación e I cada uno de los valores estudiados. D es inversamente proporcional a la presión.

En este trabajo se irradia toda la sección circular de la célula y, por lo tanto, $R=R_0$, siendo $G=(2R)^2$ en todos los experimentos. Por otra parte, como se ha descrito en el capítulo III, los valores de p_0 se observó que dependen de la intensidad de la radiación excitatriz (tabla 4).

En la figura 4.11 se puede observar una representación de $\log p_0$ en función de $\log Gr$ para las medidas experimentales obtenidas en este trabajo. Como se puede ver, los puntos experimentales se ajustan a una recta de pendiente -0.5 , que es predicha por la ecuación:

$$\log p_0 = C - 0.5 \log Gr \quad (61)$$

donde C es una constante. En esta figura, el valor de τ se halló dividiendo cada una de las intensidades estudiadas por el valor máximo, al cual se le asignó un valor arbitrario de 100.

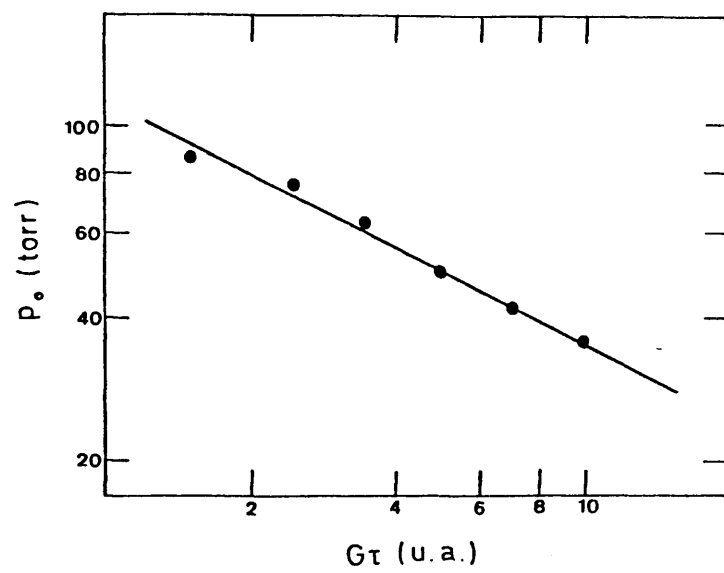


FIGURA 4.11

Así, se puede observar que nuestras medidas experimentales se ajustan bien a la ecuación 60, que predice que para que se forme el aerosol hace falta una concentración mínima, n_0 , de producto. La presión de barrera va disminuyendo a medida que aumenta la intensidad de irradiación. Para una determinada intensidad de irradiación, si se tienen presiones menores que p_0 , no se observa la aparición del aerosol. Si la presión es ligeramente superior a p_0 , se necesita un tiempo bastante largo (~ 10 mn) para comenzar a detectar la aparición del aerosol, y si es mucho mayor, el aerosol aparece inmediatamente después del comienzo de la irradiación.

Por otra parte, Ernst y Hoffman (46) observaron un carácter oscilatorio en la intensidad de la señal de luz dispersada, en la cual el periodo de la oscilación era de ~ 10 mn. Estos autores atribuyeron este comportamiento oscilatorio de la señal a lo siguiente: cuando las partículas aumentaban de tamaño debido a la coagulación, la señal aumentaba, pero debido a que las partículas más grandes y pesadas caen más rápidamente, la señal disminuye; cuando las grandes han caído, las más pequeñas comienzan a aumentar de tamaño, empezando así un nuevo ciclo.

En un trabajo posterior (47), dichos autores observaron que éste carácter oscilatorio tan acusado, que se manifestaba a presiones de 20-30 torr, dependía en gran proporción de las condiciones experimentales particulares utilizadas, no siendo observado, por ejemplo, a presiones de 70 torr o mayores. En nuestro trabajo, no se ha detectado nunca un carácter oscilatorio acusado, como puede verse en las figuras 3.32 y 3.34. Sin embargo, se detectaban pequeñas oscilaciones en la señal de luz dispersada registrada, super

puestas a la evolución temporal total de la misma. Estas oscilaciones se pueden ver claramente y debido a su pequeña intensidad no influyen en la forma de la recta que nos da la evolución temporal de la intensidad de luz en la zona ascendente (véase la figura 3.32).

Se puede decir que la intensidad de la luz dispersada por las partículas sólidas, I_d , es proporcional a la superficie total de estas partículas, de forma que (114):

$$I_d \propto N(t)d^2(t) \quad (62)$$

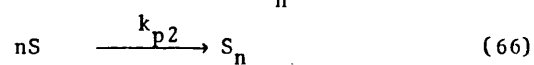
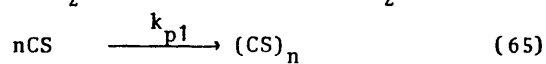
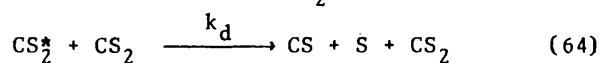
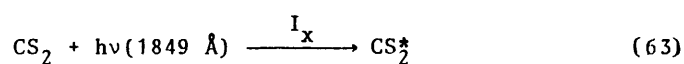
donde N es la concentración de partículas y d es el diámetro de una partícula. El diámetro de las partículas de aerosol en el volumen de dispersión evoluciona con el tiempo de una forma oscilatoria, como se dijo anteriormente, debido a la caída de partículas grandes y al aumento de tamaño de las pequeñas. Pero como se puede ver, la influencia de este carácter oscilatorio en la señal total (en nuestras condiciones experimentales) es muy pequeña. Por ello, y dado que en este trabajo no se trata de estudiar el fenómeno de caída del aerosol, se puede considerar que la intensidad de luz dispersada es solamente proporcional a la concentración de partículas de aerosol en la célula. Por consiguiente, se puede conocer la evolución temporal de la formación del aerosol, midiendo esta intensidad.

A partir de los resultados descritos en el capítulo III, se ha estudiado la cinética de formación del aerosol, proponiéndose un mecanismo de producción fotoquímica del mismo, que se expone a

continuación.

C.2. MECANISMO DE PRODUCCION DEL AEROSOL.

Basándonos en las medidas de la velocidad de formación del aerosol descritas en el capítulo III, para el caso de la fotólisis de CS_2 puro, consideramos que el mecanismo de producción podría ser:



donde I_x es la intensidad de la radiación absorbida y k_d , k_{p1} y k_{p2} son las constantes de velocidad de los procesos correspondientes.

Aplicando la condición del estado estacionario al radical CS se obtiene:

$$k_{p1}|\text{CS}|^n = k_d|\text{CS}_2||\text{CS}_2^*| \quad (67)$$

y por lo tanto:

$$d|(\text{CS})_n|/dt = k_{p1}|(\text{CS})_n|^n = k_d|\text{CS}_2||\text{CS}_2^*| \quad (68)$$

obteniendo finalmente:

$$|(CS)_n| = I_x k_d |CS_2| t \quad (69)$$

Análogamente, aplicando el estado estacionario a S, se obtiene, para el caso de la polimerización de S:

$$|S_n| = I_x k_d |CS_2| t \quad (70)$$

Sumando las ecuaciones 69 y 70, resulta:

$$|(CS)_n| + |S_n| = 2I_x k_d P_{CS_2} t \quad (71)$$

donde se ha sustituido la concentración de CS_2 , $|CS_2|$, por su presión, P_{CS_2} .

Por lo tanto, como se expresó con anterioridad, la intensidad de luz dispersada es proporcional a la concentración del aerosol, que se supone formado por S_n y $(CS)_n$. Suponiendo que la eficiencia para dispersar la luz es diferente en el caso de ambos sólidos, debido a factores tales como tamaño, morfología, estructura, etc., se puede escribir:

$$I_d = \alpha |(CS)_n| + \beta |S_n| \quad (72)$$

Sustituyendo las ecuaciones 69 y 70 en 72, se obtiene:

$$I_d = K' I_x [k_d P_{CS_2}] t \quad (73)$$

donde K' es una constante.

Este mecanismo predice que la intensidad de luz dispersada, para una determinada presión de CS_2 y un cierto valor de I_x , es función lineal del tiempo. Por supuesto, I_x es proporcional a la intensidad de irradiación I , y debido a la pequeña cantidad de fotones emitidos por la lámpara, en comparación con el número de moléculas de CS_2 existentes ($\sim 1:1000$ a 100 torr), I_x es prácticamente independiente de la presión de CS_2 .

Así, de modo semejante a la ecuación 73, se puede escribir:

$$I_d = KI [k_d P_{CS_2}] t \quad (74)$$

donde K es una cierta constante.

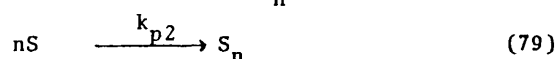
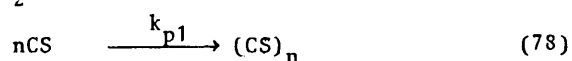
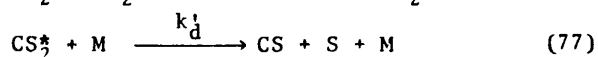
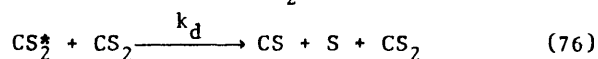
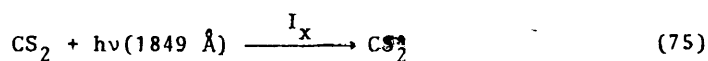
Como se expresó en el capítulo III, I_d evoluciona de una forma lineal con t (en la zona inicial de la señal), lo cual está de acuerdo con la ecuación 74.

Por otra parte, al representar los valores de las pendientes de estas rectas en función de la presión de CS_2 , se vio que se obtenía una nueva recta de ordenada en el origen cero. Este resultado está también en concordancia con lo previsto teóricamente, ya que la representación de $KIk_d P_{CS_2}$ en función de P_{CS_2} es una recta de ordenada en el origen cero y pendiente KIk_d . Además, al estudiar estas representaciones para dos diferentes valores de I , se obtiene que la relación entre las pendientes es igual a la relación en

tre los valores de I . Esto lo predice también, pues, el mecanismo propuesto.

Por otra parte, como se puede ver en la figura 3.36, la velocidad de formación es función lineal de I , con ordenada en el origen cero, para una misma presión de CS_2 . Este último resultado confirma también el mecanismo propuesto, así como todo lo comentado anteriormente.

La validez de este mecanismo para el caso de que en el medio exista otra sustancia M , además de CS_2 , se comenta a continuación. Para estudiar la influencia en la disociación del CS_2 y producción del aerosol, de la presencia de una sustancia que no absorbe la radiación excitatriz, se obtuvieron los resultados descritos en el capítulo III. Basándonos en estas medidas y en las de CS_2 puro, proponemos el siguiente mecanismo para la producción del aerosol en presencia de M :



Análogamente al caso del CS_2 puro y aplicando la condición del estado estacionario a los radicales CS y S , se obtiene:

$$|(CS)_n| + |S_n| = 2I[k_d P_{CS_2} + k'_d P_M] t \quad (80)$$

Haciendo las consideraciones anteriormente e-puestas para el caso del CS_2 puro, se llega a la relación final:

$$I_d = KI[k_d P_{CS_2} + k'_d P_M] t \quad (81)$$

Este resultado indica que para unas presiones P_{CS_2} y P_M determinadas, I_d varía linealmente con t , lo cual se observa en los resultados experimentales obteniéndose una recta de pendiente $KI[k_d P_{CS_2} + k'_d P_M]$. Este mecanismo indica también que para una presión de CS_2 dada, si vamos variando la presión de M , se irán obteniendo rectas cuyas pendientes, representadas en función de P_M se generaría una nueva recta de ordenada en el origen $KIk_d P_{CS_2}$ y pendiente KIk'_d . Este resultado se ajusta también a nuestras medidas experimentales (véase la figura 3.38), lo cual confirma de nuevo la validez del mecanismo para explicar nuestros datos. La ordenada en el origen de estas representaciones es el valor obtenido para la velocidad de formación del aerosol a la misma presión de CS_2 puro (ecuación 81). Además, al hacer medidas con diferentes valores de P_{CS_2} , se observó un resultado análogo, obteniéndose rectas de igual pendiente (para cada sustancia), KIk'_d , aunque, como es lógico, diferentes valores en las ordenadas en el origen.

Según este mecanismo, los valores experimentales de las pendientes obtenidas, que se muestran en la tabla 5, corresponden a los valores de KIk_d (en el caso de CS_2) y KIk'_d (en el caso de las

sustancias estudiadas), para las condiciones experimentales descritas en la parte de resultados.

Todos estos resultados experimentales son, pues, explicados satisfactoriamente por el mecanismo propuesto. En este mecanismo se ha supuesto que el papel de M es favorecer la disociación del CS_2 , que se lleva a cabo por predisociación colisional. Es decir, M no interviene en ningún otro paso del mecanismo, no reacciona con los productos intermedios ni con el aerosol formado. Esta suposición está confirmada por los experimentos en fase líquida, donde se observa que los espectros de absorción e infrarrojos del producto de la fotólisis son idénticos en el caso de la fotólisis de CS_2 puro y de las mezclas de CS_2 con M. Por otra parte, se ha sugerido anteriormente que el aerosol está formado por un polímero de CS y por azufre (115). En la figura 3.39 se muestra el espectro de absorción ultravioleta-visible del producto de fotólisis, observándose la coincidencia del máximo de absorción de este producto con la banda de absorción del azufre. El resto de la absorción visible hacia el rojo se debe al polímero de CS. El espectro de absorción infrarrojo del producto de fotólisis de las mezclas, no presentan bandas características de los enlaces C-O, C=O y C-Cl que podrían formarse si hubiera alguna reacción. En la literatura existen varios estudios (116-120) sobre la formación de este polímero.

C.3. PREDISOCIACION DEL CS₂.

El hecho observado en este trabajo de que la presencia de una sustancia influye en la velocidad de formación del aerosol, no existiendo reacción química en la que se halle involucrada esta sustancia M, así como la observación de que dicha influencia es diferente para cada sustancia, indica la existencia de predisociación colisional en el estado $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$. Para confirmar la existencia de tal fenómeno, se ha aplicado la teoría desarrollada por Selwyn y Steinfeld para la predisociación inducida por colisiones, la cual ha sido comentada anteriormente y aplicada a la desactivación colisional del CS₂ excitado a 3371 Å.

Este modelo relaciona la capacidad de inducción del cruce desde el estado estable hasta el repulsivo, con los parámetros moleculares I_Q , α_Q , μ y R_c (ecuación 54). En la tabla 13 se muestran los valores del parámetro $\mu^{1/2} I_Q \alpha_Q R_c^{-3}$ dado por esta teoría, para las sustancias estudiadas, incluido el CS₂, así como los valores de $I_Q \alpha_Q$ y σ_{LJ} utilizados para su cálculo. En el caso del éter etílico, σ_{LJ} se ha obtenido mediante un método de cálculo iterativo, a partir de valores de la viscosidad en fase gaseosa en función de la temperatura (113).

En la tabla 5 se pueden ver los valores de K/k_d' obtenidos. Estos valores, que son una constante cinética propia de cada gas, son los que se relacionan con el parámetro de Selwyn y Steinfeld. En la figura 4.12 se puede observar la aplicación del modelo de predisociación a nuestros datos experimentales. Como se puede ver,

para todas las sustancias, excepto para el CS_2 existe una buena correlación entre los valores de KIk_d^1 y el parámetro teórico, independientemente del carácter apolar o polar de las mismas. Ello indica que la importancia del momento dipolar permanente de las sustancias debe ser muy pequeña o nula, predominando en este caso las fuerzas de dispersión de corto alcance. Una causa de esto puede ser la propia naturaleza de los estados excitados y de la transición que conduce a la predisociación, así como el hecho de que al trabajar en un régimen de presiones relativamente alto, las distancias intermoleculares son pequeñas y estas fuerzas pueden adquirir entonces mayor importancia de la que poseen a grandes distancias.

Se observa también la elevada pendiente de esta representación, lo cual indica la alta densidad de estados disponible para la transición. Esto es de esperar dada la elevada energía a que se excita el CS_2 . Además, se observa que el CS_2 presenta una constante de velocidad menor que la que predice el modelo. Ello se ha de deber a alguna diferencia que existe entre el CS_2 y las demás sustancias. Así, el CS_2 absorbe la radiación excitatriz, lo cual no hacen las demás; esto podría afectar su capacidad para inducir la predisociación. Por otra parte, el hecho de que el CS_2 absorba la radiación de 1849 Å, y de que el número de fotones dados por la fuente de excitación sea muy pequeño en relación con el número de moléculas de CS_2 , puede afectar las medidas reales de la velocidad de formación del aerosol en función de la presión de CS_2 .

Así, cuando se va aumentando la presión de CS_2 en la célula, están

do éste puro, se va creando una "barrera" para los fotones (ya que son absorbidos por el CS_2) que les impediría llegar al centro de la célula. Esto podría conducir a un error en la medida de la velocidad de formación del aerosol, al no ser constante el número de fotones que alcanza la región de la célula donde está centrado el fotomultiplicador, y por lo tanto, al aumentar P_{CS_2} , tampoco sería constante la $|\text{CS}_2^*|$ en esta zona. Esto, en cambio, no ocurriría cundo se estudia el efecto de las demás sustancias, ya que al no absorber éstas la radiación, el número de moléculas de CS_2^* en la zona de detección sería el mismo en todos los experimentos, al ser la presión de CS_2 constante.

Si ésta fuera la causa, se podrían relacionar los datos obtenidos de las capacidades de inducción de la predisociación para estas sustancias, pero no entre ellas y la correspondiente al CS_2 . Esta parece la explicación más plausible, pues si fuera así, las velocidades de formación del aerosol en el caso del CS_2 puro serían inferiores a las reales. Por lo tanto, la capacidad de las moléculas de CS_2 para inducir la predisociación sería en realidad mayor de la obtenida. Las caracterfsticas del diseño experimental, así como el estrecho campo de visión del detector obliga a la observación de zonas pequeñas y centrales de la célula de fotólisis, siendo, pues, muy difícil evitar el efecto comentado anteriormente.

En cualquier caso, se observa que las demás sustancias satisfacen el modelo de Selwyn y Steinfeld, por lo que la existente

cia de predisociación colisional en el estado $^1\Sigma_u^+$ del CS_2 queda confirmada en este trabajo.

TABLA 13. Valores de I_Q , α_Q , σ_{LJ} y parámetro de Selwyn-Steinfeld para las sustancias estudiadas.

Sustancia	$\alpha_Q(\text{\AA}^3)$	$I_Q(\text{ev})$	$\sigma_{LJ}(\text{\AA})$	$\mu^{1/2}\alpha_Q I_Q R_c^{-3}$
N_2	1.76	15.6	3.68	1.8
Ar	1.64	15.7	3.418	2.2
CO_2	2.66	13.77	3.996	2.6
C_2H_5OH	5.11	11.0	4.455	3.4
$C_2H_5OC_2H_5$	9.1	9.6	5.74	4.1
Cl_4C	10.53	11.48	5.881	6.3
CS_2	8.78	4.44	10.08	6.2

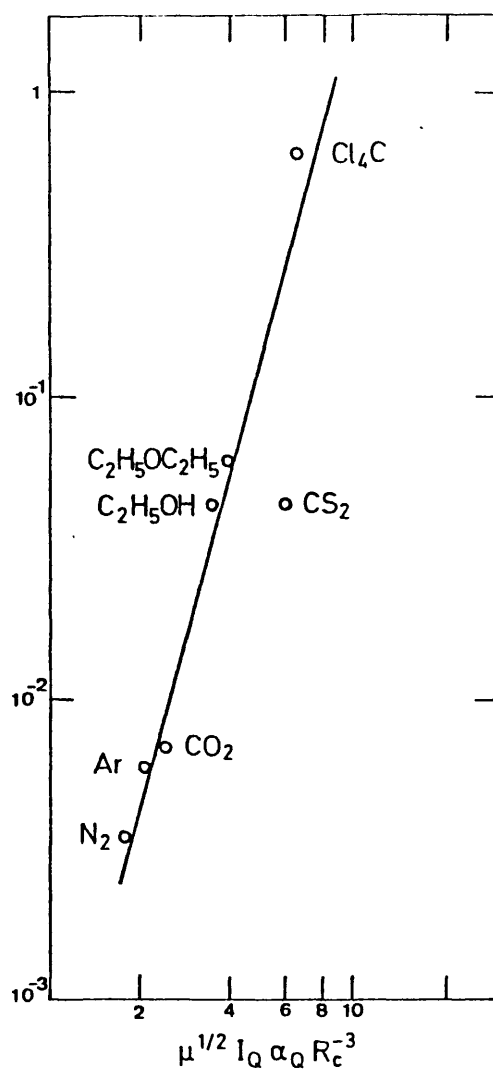


FIGURA 4.12

CAPITULO V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se han montado y puesto a punto dos técnicas experimentales para el estudio de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del CS_2 en fase gaseosa. Se utilizó la emisión del CS_2 inducida por la radiación de un láser de N_2 (3371 Å) para el estudio de la desactivación electrónica de esta molécula, en diversas condiciones. Para ello, se llevó a cabo la resolución temporal de la emisión del CS_2 , colectándola a diversas longitudes de onda, así como el estudio de la población de los niveles causantes de dicha emisión. Se estudió también la desactivación colisional de los estados electrónicos excitados del CS_2 por interacción con diversas sustancias, aplicándose a los datos obtenidos varios modelos teóricos.

Por otra parte, se ha estudiado la formación de un aerosol por fotólisis del CS_2 inducida por radiación de 1849 Å, detectándose el mismo por dispersión de luz láser. Se ha obtenido la velocidad de formación del aerosol en varias condiciones experimentales, estudiándose la cinética de formación del mismo. El mecanismo de producción del aerosol se ha seguido tanto para CS_2 puro como en presencia de diversas moléculas. La capacidad de cada sustancia para inducir la formación del aerosol se relacionó con la existencia de predisociación en el CS_2 , aplicándose a los datos experimentales un modelo de predisociación inducida por colisiones.

De este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La emisión del CS_2 excitado a 3371 \AA presenta un comportamiento doble exponencial en la zona de presiones de 10^{-2} - 10^{-1} torr, correspondiendo el componente de vida larga a la emisión desde el estado $^3\text{A}_2$, y el de vida corta, a la del $^1\text{A}_2$. A presiones del orden o mayores de 0.2 torr el comportamiento de la emisión es exponencial, existiendo únicamente la emisión desde el estado $^3\text{A}_2$.
2. Tanto para el estado $^1\text{A}_2$ como para el $^3\text{A}_2$, la emisión se produce desde varios niveles vibracionales diferentes, poblados por un proceso de relajación vibracional en cascada. Las constantes de desactivación k_c y k_1 , de los estados electrónicos $^1\text{A}_2$ y $^3\text{A}_2$ respectivamente, disminuyen progresivamente a medida que aumenta la longitud de onda de emisión.
3. Los valores de las vidas medias a presión cero, τ_{c0} y τ_1 , no varían con la longitud de onda de emisión.
4. El componente de vida larga ha sido aislado a longitudes de onda de emisión muy largas, y probablemente existe una emisión intensa a λ_{em} superiores a 6500 \AA .
5. El continuo en el espectro de emisión se debe a la emisión desde un gran número de niveles vibracionales del estado $^3\text{A}_2$, existiendo relajación vibracional a presiones tan bajas como 10^{-2} torr y no llegando al límite aún a presiones del orden de 1 torr. Se ha propuesto un esquema cinético para la desactivación del CS_2 excitado a 3371 \AA .
6. En el caso del estado $^3\text{A}_2$, el valor medio de la energía vibracional transferida en cada colisión es 700 cm^{-1} , siendo la cons

tante de relajación vibracional de dicho estado unas diez veces superior a la de desactivación electrónica.

7. Se han obtenido los valores de las constantes de velocidad de desactivación de los estados 1A_2 y 3A_2 a dos longitudes de onda de emisión diferentes y para varias sustancias con distintas propiedades moleculares. Los valores de k_c y k_1 obtenidos a 4480 Å son, en todos los casos, mayores que los correspondientes a 5860 Å.
8. El número de colisiones necesarias para desactivar el estado 3A_2 es tres o cuatro veces superior que en el caso del 1A_2 . Tanto para el estado 3A_2 como para el 1A_2 , las moléculas polares presentan valores de la sección eficaz de desactivación mayores que las apolares.
9. En el caso de la desactivación por CH_3CN , $C_2H_5NO_2$ y O_2 existe una curvatura en la representación de Stern-Volmer, cuando se estudia la desactivación del estado 3A_2 . Para las dos primeras sustancias, ésta se debe a la existencia de un valor límite en la densidad de estados finales. En el caso del O_2 , la curvatura es debida probablemente a la existencia de un canal reactivo.
10. Se han aplicado tres modelos teóricos de desactivación colisional que relacionan la capacidad de desactivación con las propiedades moleculares de las sustancias desactivadoras. De la aplicación de estos modelos se puede concluir que la desactivación de los estados 1A_2 y 3A_2 se debe a interacciones de largo alcance entre la molécula excitada y el momento dipolar perpendicular.

manente de las sustancias polares, así como a interacciones de corto alcance causadas por fuerzas de dispersión.

11. Los modelos se han aplicado a los datos obtenidos a 4480 Å y a 5860 Å. Los modelos de Rossler y de Selwyn-Steinfeld no son capaces de explicar los valores de σ de las moléculas polares, aunque sí correlacionan bastante bien las apolares. El modelo de Thayer y Yardley sí es capaz de explicar los valores de σ , tanto en el caso de moléculas apolares como en el de las que poseen momento dipolar permanente, correlacionando muy bien los datos experimentales obtenidos.
12. La molécula de CH_3CN presenta valores de σ_c y σ_1 menores que los previstos por la teoría. Este fenómeno ha sido observado también en el caso de la desactivación del glioxal.
13. La fotólisis de CS_2 gaseoso por radiación de 1849 Å conduce a la formación de un aerosol, existiendo una presión de barrera por debajo de la cual no se produce dicha formación. El valor de esta presión de barrera depende de la intensidad de la radiación de fotólisis y de los factores geométricos de la célula de fotólisis.
14. La concentración del aerosol producido aumenta linealmente con el tiempo de irradiación, aumentando la pendiente de dicha recta con la presión de CS_2 .
15. La producción de este aerosol responde a un mecanismo simple en el cual está involucrada la predisiociación del CS_2^* , produciéndose radicales CS y S, que originan compuestos tales como $(\text{CS})_n$.

y S_n , respectivamente.

16. La velocidad de formación del aerosol aumenta con la presencia de una sustancia en el medio, la cual no experimenta ningún proceso reactivo, siendo su efecto inducir colisionalmente la predisociación del CS_2 . El mecanismo propuesto, existiendo una sustancia presente en el medio, satisface los resultados experimentales.
17. La formación del aerosol se produce por predisociación colisional en el estado $^1\Sigma_u^+$, dependiendo la velocidad de este proceso de las características moleculares de la sustancia que lo induce. Un modelo teórico de predisociación inducida por colisiones es capaz de correlacionar la capacidad inductora de este proceso con las propiedades moleculares de las sustancias.

B I B L I O G R A F I A
=====

1. A.L.Schawlow y C.H.Townes, Phys.Rev., 112,1940 (1958)
2. C.B.Moore, Ann.Rev.Phys.Chem., 22,387 (1971)
3. "Chemical and biochemical applications of lasers", Vol. I,II y III. Editado por C.B.Moore, Academic Press.
4. "Tunable lasers and applications". Editado por A.Mooradian, T.Jaeger y P.Stokseth, Springer-Verlag.
5. F.Fairbank, T.W.Hansch y A.L.Schawlow, J.Opt.Soc.Am., 65,199 (1975).
6. P.J.Dagodigian y R.N.Zare, J.Chem.Phys., 61,2464 (1974)
7. A.Schultz, H.W.Cruse y R.N.Zare, J.Chem.Phys., 57,1354 (1972)
8. A.P.Baronavski, Chem.Phys.Lett., 61,532 (1979)
9. V.M.Donnelly, A.P.Baronavski y J.R.McDonald, Chem.Phys., 43, 271 (1979)
10. J.E.Butler, L.P.Goss, M.C.Lin y J.W.Jaegens, Chem.Phys.Lett., 63,104 (1979)
11. C.R.Quick y C.Wittig, Chem.Phys., 32,75 (1978)
12. M.Rentzepis y G.E.Busch, J.Photochem., 4,353 (1972)
13. R.Naaman, D.M.Lubman y R.N.Zare, Chem.Phys., 32,17 (1978)
14. S.Toby, F.S.Toby y B.A.Kaduk, J.Photochem., 6,279 (1977)
15. J.L.Kinsey, Ann.Rev.Phys.Chem., 28,349(1977)
16. K.E.Johnson, L.Wharton y D.H.Levy, J.Chem. Phys., 69,2719 (1978)
17. M.Bixon y J.Jortner, J.Chem.Phys., 50,3284 (1969)
18. A.Nitzan, J.Kommandeur, E.Drent y J.Jortner, Chem.Phys.Lett., 9,273 (1971)
19. A.E.Douglas, J.Chem.Phys., 45,1007 (1966)

20. D.Neureberger y A.B.F.Duncan, J.Chem.Phys., 22,1963 (1954)
21. K.F.Greenough y A.B.F.Duncan, J.Am.Chem.Soc., 83,555 (1967)
22. J.Heicklen, J.Am.Chem.Soc., 85,3562 (1963)
23. A.E.Douglas y K.P.Huber, Can.J.Phys., 43,74 (1965)
24. R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 7,14 (1939)
25. M.Jeunehomme y A.B.F.Duncan, J.Chem.Phys., 41,1692 (1964)
26. W.C.Price y D.M.Simpson, Proc.Roy.Soc.(London)A 165,272 (1938)
27. L.N.Lieberman, Phys.Rev., 60,496 (1941)
28. C.Ramasastri, Proc.Natl.Inst.Sci.India, Pt.A 18,621 (1952)
29. B.Kleman, Can.J.Phys., 41,2034 (1963)
30. A.E.Douglas y E.R.V.Milton, J.Chem.Phys., 41,357 (1964)
31. L.Bajema, M.Gouterman y B.Meyer, J.Phys.Chem., 75,2204 (1971)
32. C.H.Jungen, D.N.Malm y A.J.Merer, Can.J.Phys., 51,1471 (1973)
33. C.H.Jungen, D.N.Malm y A.J.Merer, Chem.Phys.Lett., 16,302 (1972)
34. S.J.Silvers, M.R.McKeever y G.W.Chawla, "Advances in laser chemistry" (Springer-Verlag, Berlín-Heidelberg-New York, 1978).
35. R.S.McDowell, "Laser Spectroscopy III" (Springer Series in Optical Sciences, Vol.7, Berlín-Heidelberg-New York, 1977)
36. S.J.Silvers y M.R.McKeever, Chem.Phys., 18,333 (1976)
37. L.E.Brus, Chem.Phys.Lett., 12,116 (1971)
38. H.Orita, H.Morita y S.Nagakura, Chem.Phys.Lett., 81,33(1981)
39. H.Orita, H.Morita y S.Nagakura, Chem.Phys.Lett., 81,29 (1981)
40. A.Matsuzaki y S.Nagakura, Bull.Chem.Soc.Japan, 49,359 (1976)
41. C.Lambert y G.H.Kimbell, Can.J.Chem., 51,2601 (1973)
42. R.Vasudev y J.C.D.Brand, Can.J.Chem., 58,454 (1980)

43. F.Rossler, Z.Phys., 96,251 (1935)
44. J.E.Selwyn y J.I.Steinfeld, Chem.Phys.Lett., 4,271 (1969)
45. C.A.Thayer y J.T.Yardley, J.Chem.Phys., 57,3992 (1972)
46. K.Ernst y J.J.Hoffman, Chem.Phys.Lett., 68,40 (1979)
47. K.Ernst y J.J.Hoffman, Chem.Phys.Lett., 75,388 (1980)
48. A.Tam,G.Moe y W.Happer, Phys.Rev.Lett., 35,1630 (1975)
49. S.T.Lin y A.M.Ronn, Chem.Phys.Lett., 56,414 (1978)
50. K.Iwamoto, N.Presser y J.Ross, J.Chem.Phys., 68,663 (1978)
51. A.E.Douglas y J.zanon, Can.J.Phys., 42,627 (1964)
52. J.W.Rabalais, J.R.McDonald, V.Scherr y S.P.McGlynn, Chem.Rev.,
71,73 (1971)
53. K.Hara y D.Phillips, Chem.Soc.Faraday Trans.II, 74,1441 (1978)
54. S.C.Yang, A.Freedman, M.Kawasaki y R.Bershon, sin publicar.
55. A.B.Callear, Proc.Roy.Soc.(London)A,276,401 (1963)
56. M.de Sorigo, A.J.Yardwood,O.P.Strausz y H.E.Gunning, Can.J.
Chem., 43,1886 (1965)
57. A.C.G.Mitchell y M.W.Zemanski, "Reosnance radiation and exci
ted atoms", Cambridge, Univ.Press.
58. G.W.Flynn, en "Chemical and biochemical applications of la
sers",Vol.III. Editado por C.B.Moore.1974.
59. J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss y R.B.Bird, "Molecular theory
of gases", (Wiley, New York, 1967)
60. B.Lengyel, "Lasers", 2^a edición (Wiley-Interscience, 1971)
61. L.E.S.Mathias y J.T.Parker, Appl.Phys.Lett., 3,16 (1964)
62. R.A.McFarlane, J.Quant.Electr.,QF-2, 298 (1966)
63. T.Kasuya y D.R.Lide, Appl.Opt., 6,69 (1967)

64. A.Yariv, "Introduction to optical electronics", (Holt-Rinehart and Winston, Inc., 1976)
65. H.Okabe, "Photochemistry of small molecules", (Interscience, New York, 1978)
66. M.Zelikoff, L.M.Aschenbrand y P.H.Wickoff, J.Chem.Phys., 21, 367 (1953)
67. J.G.Calvert y J.N.Pitts Jr, "Photochemistry", (Wiley Inc., New York, 1966)
68. C.Childs, Appl.Opt., 1,711 (1962)
69. O.Stern y M.Volmer, Phys.Z., 20,183 (1919)
70. K.F.Freed, J.Chem.Phys., 64,1604 (1976)
71. G.H.Myers, D.M.Silver y F.Kauman, J.Chem.Phys., 44,718 (1956)
72. T.Imasaka, T.Ogawa y N.Ishibashi, Chem.Phys., 45,273 (1980)
73. L.F.Keiser, S.Z.Levine y F.Kaufman, J.Chem.Phys., 54,355 (1971)
74. S.E.Schwartz y H.S.Johnston, J.Chem.Phys., 51,1286 (1969)
75. S.J.Arnold y G.H.Kimbell, Can.J.Chem., 49,3075 (1971)
76. M.Toyoda, T.Ogawa y N.Ishibashi, Bull.Chem.Soc.Japan, 47,95 (1974).
77. R.M.Hochstrasser y D.A.Wiersma, J.Chem.Phys., 54,4165 (1971)
78. K.Sakurai y H.P.Broida, J.Chem.Phys., 50,2404 (1969)
79. S.Butler, C.Khaler y D.H.Levy, J.Chem.Phys., 62,815 (1975)
80. C.J.Nokes y L.F.Phillips, J.Photochem., 9,399 (1978)
81. H.Levy, J.Chem.Phys., 68,3857 (1978)
82. H.W.Sidebottom, K.Otsuka, A.Horowitz, J.G.Calvert, B.R.Rabe y E.K.Damon, Chem.Phys.Lett., 13,337 (1972)
83. D.F.Hakada y R.R.Reeves, Chem.Phys.Lett., 38,510 (1976)

84. V. M. Donnell y F. Kaufman, *J. Chem. Phys.*, 68, 3702 (1978)
85. M. I. Lester y G. W. Flynn, *J. Chem. Phys.*, 72, 6424 (1980)
86. J. C. Weishaar, A. P. Baronavski, A. Cabello y C. B. Moore, *J. Chem. Phys.*, 69, 4720 (1978)
87. R. N. Rudolph y S. J. Strickler, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3871 (1977)
88. R. N. Rudolph y S. J. Strickler, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3326 (1978)
89. F. Su, F. B. Wampler, J. W. Bottenheim, D. N. Thorsell, J. G. Calvert y E. K. Damon, *Chem. Phys. Lett.*, 51, 150 (1977)
90. F. B. Wampler, R. C. Oldenborg y W. W. Rice, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11, 125 (1979)
91. K. F. Freed, *Adv. Chem. Phys.*, 42, 207 (1980)
92. K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, 64, 1604 (1976)
93. K. F. Freed y J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 50, 2961 (1969)
94. A. Nitzan, J. Jortner y P. M. Rentzepis, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 327, 367 (1972)
95. E. Drent, J. Kommandeur, A. Nitzan y J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.*, 9, 273 (1971)
96. M. Bixon, Y. Dhotan y J. Jortner, *Mol. Phys.*, 17, 109 (1969)
97. S. Mukamel y J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 65, 5204 (1976)
98. K. F. Freed, *Chem. Phys. Lett.*, 37, 47 (1976)
99. F. B. Wampler, R. C. Oldenborg y W. W. Rice, *J. Photochem.*, 9, 473 (1978).
100. J. Heicklen, W. P. Wood, K. J. Olszyna y E. Cehelnik, "Chemical reactions in urban atmospheres", (American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 1971)



101. J.I.Steinfeld, Acc.Chem.Res., 3,313 (1970)
102. P.Pringsheim,"Fluorescence and Phosforescence", (Interscience, New York, 1965)
103. K.L.Duchin, Y.S.Lee y J.W.Mills, J.Chem.Educ., 50,858 (1973)
104. T.H.McGee y R.E.Weston, J.Chem.Phys., 68,1736 (1978)
105. F.B.Wampler y R.C.Oldenborg, Int.J.Che.Kinet., 10, 1225 (1978)
106. G.A.Capelle y H.P.Broida, J.Chem.Phys., 58,4212 (1973)
107. C.A.Thayer y J.T.Yardley, J.Chem.Phys., 61,2487 (1974)
108. L.A.Melton y K.C.Yiin, J.Chem.Phys., 62,2360 (1975)
109. R.A.Beyer y W.C.Lineberger. J.Chem.Phys., 62,4024 (1975)
110. A.D.Buckingham, "Intermolecular Forces", (Interscience, New York, 1967)
111. L.G.Anderson, C.S.Parmenter y H.M.Poland, Chem.Phys., 1401 (1973)
112. R.A. Beyer, Tesis Doctoral, Universidad de Colorado,1975.
113. "Handbook of Chemistry and Physics", edición 55, 1975.
114. H.C.Van de Hulst, "Light scattering by small particles", (Wiley, New York,1957)
115. M.A.F.Hogg y J.E.Spice, J.Am.Chem.Soc.,41,96 (1958)
116. J.Dewar y H.Jones, Proc.Roy.Soc.Ser.A,85,574 (1911)
117. P.J.Dyne y D.A.Ramsay, J.Chem.Phys., 20,1055 (1952)
118. W.P.Wood y J.Heicklen, J.Phys.Chem., 75,854 (1971)
119. F.Wright, J.Phys.Chem., 64,1648 (1960)
120. R.Richardson, H.Powell y J.Kelly, J.Phys.Chem., 77,2601 (1973)